# DARSTELLUNG UND SOLVOLYSE VON ALKEN-(1)-IN-(3)-YL-(2)TRIFLATEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Jürgen R. Haßdenteufel
aus Neunkirchen

1980

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549627_0057

# DARSTELLUNG UND SOLVOLYSE VON ALKEN-(1)-IN-(3)-YL-(2)TRIFLATEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Jürgen R. Haßdenteufel
aus Neunkirchen

1980

| | |
|---|---|
| Tag der mündlichen Prüfung: | 24. Januar 1980 |
| Dekan: | Prof. Dr. M. Hanack |
| 1. Berichterstatter: | Prof. Dr. M. Hanack |
| 2. Berichterstatter: | Prof. Dr. E. Bayer |

UNIV. LEIDEN BIBL.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen unter Anleitung von Professor Dr. Michael Hanack durchgeführt, dem ich für seine Unterstützung danken möchte.

# I N H A L T S V E R Z E I C H N I S


Seite

Theoretischer Teil

I Einleitung 1

1) Vinylkationen 1

2) Erzeugung von Vinylkationen 3

3) Stabilisierung von Vinylkationen 8

a) Nichtklassische Stabilisierung 10

α) Das α - Cyclopropylsystem 10

β) Das Cyclopropylidensystem 11

γ) Das Cyclobutenylsystem 13

b) Klassische Stabilisierung 15

α) Das α - Arylvinylsystem 15

β) Das Dienylsystem 17

γ) Das Allenylsystem 19

II Aufgabe der vorliegenden Arbeit 21

III Theoretische Betrachtungen über die Dreifachbindung als stabilisierende Gruppe in α - Stellung zu einem Kation 22

IV Syntheseweg 44

1) Allgemeine Betrachtungen 44

2) Synthesen der Ausgangsverbindungen 46

a) Synthese der 1-Trimethylsilylalkine-(1) 46

b) Synthese der Alkin-(3)-one-(2) 47

c) Synthese der Alken-(1)-in-(3)-yl-(2)trimethylsilylether 49

3) Synthese der Triflate 52

a) Allgemeines 52

b) Umsetzungen von Alkinonen zu Triflaten 57

α) Das System Alkinon / Säureanhydrid / Carbonat 60

β) Das System Alkinon / Säureanhydrid / Aminbase 64

c) Umsetzungen von Alkeninyltrimethylsilylethern zu Triflaten 70

d) Umsetzungen von α - Alkinylenolaten zu Triflaten 78

V Der Mechanismus der Bildung der Alkeninyltriflate 84

VI Solvolysen 101

1) Allgemeine Betrachtungen 101

2) Arbeitstechnik 102

3) Solvolyseergebnisse 102

VII Kinetik 107

1) Allgemeine Betrachtungen 107

2) Durchführung und Auswertung der Kinetiken 108

3) Ergebnisse der Kinetiken 110

VIII Zusammenfassung 114

Experimenteller Teil


| | | |
|---|---|---|
| I | Vorbemerkungen | 119 |
| II | Einfache Ausgangsverbindungen und Vergleichssubstanzen | 121 |
| III | Synthese der Vorstufen | 121 |
| | 1) Synthese der 1-Trimethylsilylalkine-(1) 65 | 121 |
| | 2) Synthese der Alkin-(3)-one-(2) 67 | 123 |
| | 3) Synthese des Octen-(1)-in-(3)-yl-(2)-trimethylsilylethers 68 | 125 |
| IV | Synthese der Triflate | 127 |
| | 1) Synthese der Alken-(1)-in-(3)-yl-(2)-triflate 34 | 127 |
| | a) Anhydrid / Amin - Methode | 127 |
| | b) Anhydrid / Carbonat - Methode | 130 |
| | 2) Synthese der Alken-(1)-yl-(2)triflate 109 und 110 | 131 |
| V | Desilylierung von Silylalkinonen und Silylalkeninyltriflaten | 132 |
| VI | Spektren | 133 |
| Literatur | | 142 |

A B K Ü R Z U N G E N :

| | |
|---|---|
| AAV | = Allgemeine Arbeitsvorschrift |
| BuLi | = n-Butyllithium |
| CTMS | = Chlortrimethylsilan |
| DME | = 1,2-Dimethoxyethan = Glyme |
| 3HRK | = Dreihalsrundkolben |
| EtOH | = Ethanol |
| FID | = Flammenionisationsdetektor |
| GC | = Gaschromatographie |
| GC/MS | = Gaschromatographie/Massenspektroskopie - Kopplung |
| HONf | = Nonafluorbutansulfonsäure |
| HOTf | = Trifluormethansulfonsäure |
| IR | = Infrarotspektroskopie |
| K - GC | = Kapillargaschromatographie |
| MeLi | = Methyllithium |
| NFS | = Nonafluorbutansulfonsäure |
| NFSA | = Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid |
| NFSF | = Nonafluorbutansulfonsäurefluorid |
| NMR | = Kernresonanzspektroskopie |
| Nonaflat | = Nonafluorbutansulfonat = R-ONf |
| -ONf | = Nonaflatgruppe |
| -OTf | = Triflatgruppe |
| Sdp. | = Siedepunkt |
| TFE | = 2,2,2-Trifluorethanol |
| TFS | = Trifluormethansulfonsäure |
| TFSA | = Trifluormethansulfonsäureanhydrid |
| TFSI | = Trifluormethansulfonsäureimidazolid |
| THF | = Tetrahydrofuran |
| Triflat | = Trifluormethansulfonat = R-OTf |
| WLD | = Wärmeleitfähigkeitsdetektor |

# THEORETISCHER TEIL

# I EINLEITUNG

## 1) Vinylkationen [1,2]

In der organischen Chemie hat der Begriff der " reaktiven Zwischenstufe " wesentlich zum Verständnis von Reaktionsabläufen beigetragen und gehört daher zu den unverzichtbaren Grundideen. Nur so ist es möglich, eine Vielzahl verschiedener chemischer Umsetzungen mechanistisch zu interpretieren und miteinander zu korrelieren.
Neben zahlreichen andern gibt es vier Hauptvertreter der reaktiven Zwischenstufen in der organischen Chemie : Radikale, Carbene, Carbanionen und Carbeniumionen (Tabelle 1).

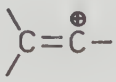
Tabelle 1 : Reaktive Kohlenstoffzwischenstufen

| Gesättigte Systeme | | Ungesättigte Systeme | |
|---|---|---|---|
| Zwischenstufe | Struktur | Struktur | Zwischenstufe |
| Radikal | $-\dot{C}-$ | $>C=\dot{C}-$ | Vinylradikal |
| Carben | $>C:$ | $>C=C:$ | Alkylidencarben |
| Carbanion | $-\ddot{C}^{\ominus}$ | $>C=\ddot{C}-$ | Vinylanion |
| Carbeniumion | $-C^{\oplus}$ | $>C=C^{\oplus}-$ | Vinylkation |

Während die entsprechenden ungesättigten Analogen der Radikale [3] und Carbanionen [4] fast zur gleichen Zeit bekannt waren und in ihrem chemischen Verhalten untersucht wurden wie die gesättigten Zwischenstufen, wurden die un-

gesättigten Spezies der Carbene und Carbeniumionen, nämlich die Alkylidencarbene und Vinylkationen erst in jüngster Zeit intensiv erforscht. Vinylkationen wurden als reaktive Zwischenstufen vor allem aus zwei Gründen lange vernachlässigt. Einmal sprach man ihnen eine im Vergleich zu ihren dreifach substituierten Analogen unverhältnismäßig hohe Energie zu; andererseits waren bis vor einiger Zeit keine geeigneten, leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen zur solvolytischen Erzeugung von einfachen Alkylvinylkationen verfügbar. Die " normalen ", dreifach substituierten Carbeniumionen 1, die etwa seit der Jahrhundertwende bekannt sind, besitzen eine planare Struktur am positiv geladenen Kohlenstoffatom mit einem Valenzwinkel von im Idealfall 120 °. Dies wird durch Röntgenstrukturuntersuchungen an

1



2

Salzen stabiler Carbeniumionen bestätigt. [5] Vinylkationen 2 hingegen gehören zu den zweifach substituierten Carbeniumionen. Das Kohlenstoffatom mit dem Elektronendefizit ist hierbei Bestandteil des ungesättigten π - Systems. Die lineare Struktur des Vinylkations 2 ist durch MO - Berechnungen hinreichend abgesichert. [6]

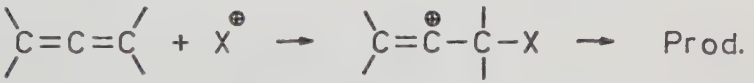
Die Fülle der experimentellen Daten, die in den letzten fünfzehn Jahren gesammelt worden sind, beweist indirekt

die Existenz von Vinylkationen. Sie zeigt aber auch, daß Vinylkationen nicht grundlegend verschieden sind von ihren gesättigten Analogen; wie diese ergeben sie Eliminierungs- und Umlagerungsreaktionen und verhalten sich ähnlich gegenüber Nucleophilen. Vinylkationen sind mittlerweile als ganz " normale " reaktive Zwischenstufen anerkannt.

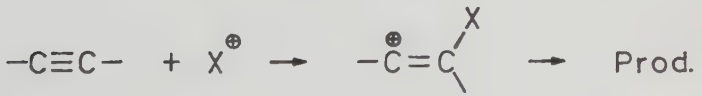
## 2) Erzeugung von Vinylkationen

Vinylkationen wurden als intermediär auftretende Zwischenstufen bei Solvolysereaktionen erstmals von GROB und CSEH [7] und unabhängig davon von HANACK und HÄFFNER [8] postuliert. Sie lassen sich generell auf folgenden Wegen erzeugen:

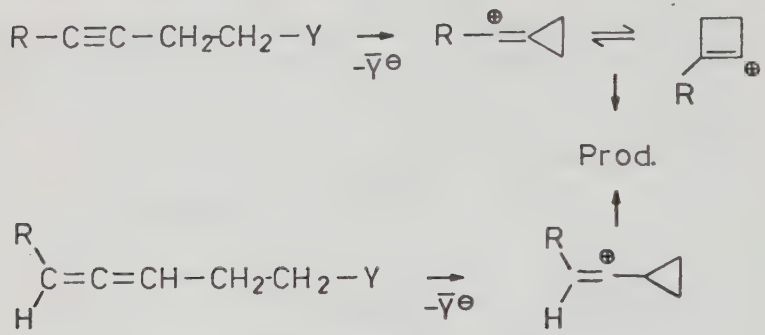
a) Elektrophile Addition an Allene [9]:



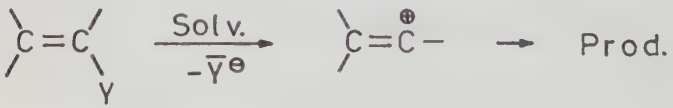

b) Elektrophile Addition an Alkine [10]:



c) Mehrfachbindungsbeteiligung bei Solvolysereaktionen [8,11,12]:




d) Heterolytische Abspaltung eines Substituenten Y aus einem Vinylsubstrat durch Solvolyse [1,2]:




Die übliche Art der Erzeugung von Carbeniumionen, die heterolytische Bindungsspaltung, bei der das bindende Elektronenpaar an der austretenden Gruppe Y verbleibt, konnte bis vor kurzem auf Vinylsubstrate nicht übertragen werden. Die verwandten, alkylsubstituierten Vinylhalogenide waren, selbst in Gegenwart von Silbernitrat [13], für die Solvolyse zu unreaktiv; sogar bei Bedingungen, unter denen primäre Alkylhalogenide Silberhalogenidniederschläge bilden! Starke Temperaturerhöhung führt " lediglich " zu radikalischer Substitution. [14] Für die hohe Dissoziationsenergie der

einfachen Vinylhalogenide oder anders formuliert, für ihre fehlende Bereitschaft, nach einem $S_N1$ - Prozeß zu solvolysieren sind vor allem zwei Faktoren verantwortlich: einmal die geringe Stabilität einfacher Vinylkationen und zum andern die ungewöhnlich starke Kohlenstoff - Halogen - Bindung (hohe Grundzustandsstabilisierung). Diese Bindung weist bei den Vinylhalogeniden ($sp^2$ - Hybridisierung) im Vergleich zu ihren analogen gesättigten Alkylhalogeniden ($sp^3$ - Hybridisierung) einen höheren $\sigma$ - Bindungsanteil auf. [15] Hinzu kommt noch ein partieller Doppelbindungscharakter infolge der Mesomeriefähigkeit des Halogenatoms. [16] Schließlich sollte man im Vergleich zum trisubstituierten Carbeniumion das Fehlen eines dritten Alkylsubstituenten mit seinem möglichen, zusätzlichen induktiven Effekt nicht übersehen.

Diese Schwierigkeiten bei der Solvolyse von Vinylsubstraten lassen sich jedoch überwinden, wenn man eines oder beide der folgenden Kriterien erfüllt:

1) Stabilisierung des intermediär entstehenden Vinylkations $\alpha$ - ständig durch geeignete Substituenten mit Elektronendonator - Eigenschaften und ß - ständig durch Substituenten, die in der Lage sind, die positive Ladung zu delokalisieren.
2) Verwendung besserer Abgangsgruppen anstelle der reaktionsträgen Halogenide. Bereits der Einsatz der p-Toluolsulfonyloxygruppe (Tosyloxygruppe), die aus dem Bereich der Carbeniumionenforschung allgemein bekannt ist,

bringt hier einen wesentlichen Fortschritt. In vielen Fällen wird jedoch eine solvolytische Erzeugung von Vinylkationen erst durch die Verwendung einer " Superabgangsgruppe " möglich. Hier sind vor allem die Trifluormethansulfonatgruppe (Triflatgruppe) und die Nonafluorbutansulfonatgruppe (Nonaflatgruppe) zu nennen. [17]

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die am häufigsten verwandten Abgangsgruppen und ihre relativen Solvolysegeschwindigkeiten. Danach ist das Nonaflat die derzeit beste Abgangsgruppe.

Tabelle 2 : Vergleich der Abgangsgruppen bei der Solvolyse (25° C) von Triarylvinylsystemen $Ar_2C{=}C\begin{matrix}Ar\\X\end{matrix}$

| Abgangsgruppe | $k_{rel.}$ [a] |
|---|---|
| p-Toluolsulfonat (= Tosylat) [18] | 1 |
| p-Brombenzolsulfonat (= Brosylat) [18b] | 3,5 |
| 2,4,6,-Trinitrobenzolsulfonat [19] | $2{,}6 \times 10^4$ |
| Fluorsulfonat [18a] | $4{,}2 \times 10^4$ |
| Trifluormethansulfonat (= Triflat) [18a] | $8{,}1 \times 10^4$ |
| Nonafluor-n-butansulfonat [b] (= Nonaflat) [17d] | $16 \times 10^4$ |

a) relativ zur p-Toluolsulfonatgruppe, die willkürlich = 1 gesetzt wird.

b) Daten aus Nonaflat / Triflat - Verhältnissen von aliphatischen Systemen extrapoliert.

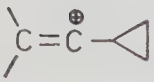
Aber auch bei Verwendung dieser " Superabgangsgruppen " kann man einen Vinylkationen - Mechanismus nicht a priori postulieren. Die Solvolyse kann über einen anderen Mechanismus verlaufen und dennoch zu den gleichen Produkten wie bei einem Reaktionsverlauf über Vinylkationen führen. Solche möglichen konkurrierenden Mechanismen sind z. B. a) die synchrone $E_2$ - Eliminierung, b) der Additions - Eliminierungs - Mechanismus, c) der nucleophile Angriff am Schwefelatom der Abgangsgruppe und d) die direkte $S_N2$ - Substitution am vinylischen Kohlenstoffatom. Auf diese alternativen Reaktionswege, die in der Literatur [1,2e,20] sehr ausführlich diskutiert werden, soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

Folgende Kriterien legen jedoch einen Vinylkationen - Mechanismus nahe: Wenn die Abspaltung der Abgangsgruppe und somit die Ausbildung des Vinylkations der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, sollte die Solvolyse unter gewissen Bedingungen nach einer Kinetik 1. Ordnung verlaufen. Zugleich sollte die Geschwindigkeitskonstante unabhängig vom pH-Wert des Lösungsmittels und der Basenkonzentration sein. Bei der Durchführung der Solvolyse in deuterierten Lösungsmitteln (z. B. $F_3C-CH_2-OD$ oder $H_3C-COOD$) sollte der Deuterium - Isotopeneffekt klein oder überhaupt nicht vorhanden sein und die Produkte dürfen keine Deuteriuminkorporation zeigen. Als Maß für die Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber der Ionisierungsstärke des Lösungsmittels sollte man einen m - Wert zwischen 0,5 - 1,0 nach der

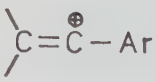
Winstein - Grunwald - Gleichung erhalten, da bei $S_N1$ - Reaktionen die Geschwindigkeitskonstante stark von der Ionisierungsstärke des Lösungsmittels abhängt. Schließlich sind umgelagerte Produkte ein Hinweis für eine Vinylkationen - Zwischenstufe.

3) Stabilisierung von Vinylkationen [1,2f)]

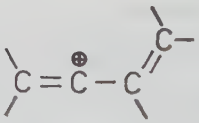
Wie bereits oben angeführt, wird die intermediäre Ausbildung eines Vinylkations, abgesehen von der Verwendung von " Superabgangsgruppen " wie der Triflat- oder Nonaflatgruppe, durch eine geeignete Stabilisierung begünstigt. Im Falle anderer Vinylsubstrate, wie z. B. bei Vinylhalogeniden und Vinyltosylaten, deren Abgangsgruppen weit weniger zur $S_N1$ - Reaktion neigen, wird eine heterolytische Bindungsspaltung überhaupt erst ermöglicht, wenn das sich



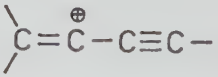
3



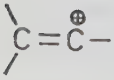
4



5

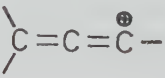


6



β α
2

7



8

ausbildende Vinylkation durch Gruppen mit Elektronendonatoreigenschaften stabilisiert wird. Dabei kann der stabilisierende Substituent einfach an das positiv geladene, vinylische Kohlenstoffatom gebunden sein wie bei den sekundären Vinylkationen 3, 4, 5 und 6; oder das ß - Kohlenstoffatom des Vinylkations 2 ist selbst Teil des Substituenten: man erhält die besonders stabilisierten Vinylkationen 7 und 8. Zur Stabilisierung geeignet sind alle Substituenten, die auch bereits in der Chemie der gesättigten Carbeniumionen verwandt werden. Grundsätzlich kann man hier zwischen klassischer und nichtklassischer Stabilisierung unterscheiden.

Bei der klassischen Stabilisierung wird die Ladung durch Substituenten, die mesomeriefähig sind und Elektronendonatoreigenschaften besitzen, delokalisiert und das Vinylkation somit stabilisiert. Hierbei überlappen die besetzten p - Orbitale des Substituenten mit dem vakanten p - Orbital des Vinylkations.

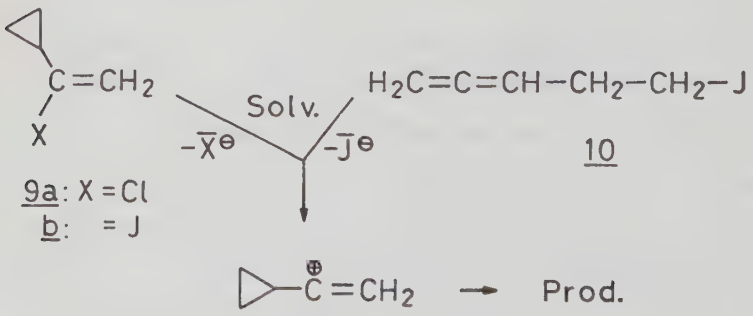
Bei der nichtklassischen Stabilisierung erfolgt die Ladungsdelokalisierung mit Elektronenpaaren von weitgehendem $\sigma$ - Charakter oder von weiter entfernten und daher nicht mesomeriefähigen Mehrfachbindungen. Im ersteren Fall überlappen $\sigma$ - Bindungen der stabilisierenden Gruppe direkt mit dem vakanten p - Orbital des Vinylkations; in letzterem treten p - Orbitale der weiter entfernten Mehrfachbindung durch den Raum in Wechselbeziehung mit dem leeren p - Orbital des Vinylkations, meist unter sich anschließender Cyclisierung.

a) Nichtklassische Stabilisierung

Sie stand in den letzten Jahren im Mittelpunkt der Forschung. Im folgenden sollen einige charakteristische Beispiele angeführt werden:

α) Das α - Cyclopropylsystem

Das α - Cyclopropylvinylkation 3 war das erste Vinylkation, das nichtklassisch stabilisiert wurde. Der allseits bekannte stabilisierende Effekt eines Cyclopropanrings wurde 1969 unabhängig voneinander von SHERROD und BERGMAN [21] und von BÄSSLER und HANACK [22] zur Stabilisierung eines solvolytisch erzeugten Vinylkations herangezogen. Sowohl das Chlorid 9a als auch das Jodid 9b setzen sich bei Raumtemperatur in Essigsäure mit Silbersalzen um. Als Produkte entstehen Cyclopropylmethylketon, Cyclopropylvinylacetat-(2) und Cyclopropylethin. Beide Vinylsubstrate solvolysieren in wäßrigem Methanol bei 140 - 160° C nach einer Kinetik

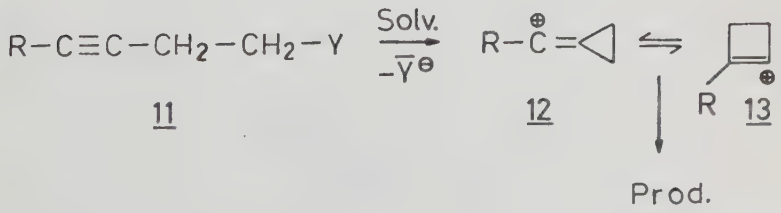



1. Ordnung und auch alle anderen Daten sprechen für die Bildung eines durch einen Cyclopropanring stabilisierten

Vinylkations 3. Es soll hier nur kurz erwähnt werden, daß ein solches Cyclopropylvinylkation bereits 1964 von HANACK und HÄFFNER [8] als Zwischenstufe bei der Solvolyse von Homoallenylderivaten postuliert wurde. Später konnte von KELSEY und BERGMAN [23] gezeigt werden, daß das Jodid 9b und das entsprechende Homoallenyljodid 10 die gleichen Solvolyseprodukte in vergleichbaren Mengen liefern.
Entsprechend der räumlichen Anordnung des vakanten p - Orbitals in Bezug auf den Dreiring kann das Cyclopropylvinylkation 3 in zwei Konformeren vorliegen: der sogenannten "bisected" - Struktur oder der "perpendicular" - Struktur. Erstere ist, wie MO - Berechnungen von KELSEY und BERGMAN [24] gezeigt haben, die stabilere, zumal sie eine größtmögliche Überlappung der Orbitale des Cyclopropanrings mit dem vakanten, vinylischen p - Orbital erlaubt.

ß) Das Cyclopropylidensystem

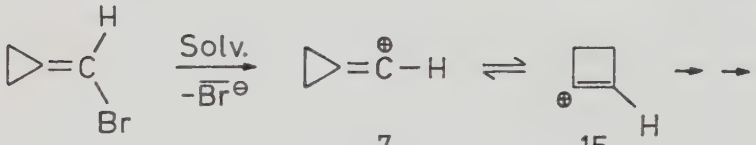
Ein Cyclopropylidenmethylkation der Struktur 12 wurde erstmals von HANACK und Mitarbeitern [11,25] als Zwischenstufe bei der Homopropargylumlagerung formuliert. Reaktive Homopropargylderivate 11 bilden auf solvolytischem Wege über




11 12 13

Prod.

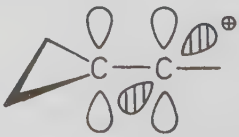
die Kationen 12 und 13 umgelagerte Dreiring- und Vierringprodukte. Ein Cyclopropylidenmethylkation 7 läßt sich auch direkt solvolytisch erzeugen. Das unsubstituierte Cyclopropylidenbromid 14 solvolysiert in Methanol / Wasser - Ge-




14 7 15

mischen für ein primäres System ziemlich rasch. Einziges aufgefundenes Produkt ist Cyclobutanon. Die Solvolysedaten sowie die Tatsache, daß Cyclobutanon entsteht, sprechen für ein intermediär entstehendes, primäres Cyclopropylidenmethylkation 7, das sich zum Cyclobutenylkation 15 umlagert. Die intensive Untersuchung einiger anderer Cyclopropylidensysteme, auf die hier nicht eingegangen werden kann, erhärtet die Annahme, daß sich intermediär das Vinylkation 7 bildet. Das Cyclopropylidenmethylkation 7 verdankt seine hohe Stabilität seiner durch die Doppelbindung festgelegten Geometrie. [26a] Aufgrund des kurzen C-C - Abstandes der

Abb. 1 :



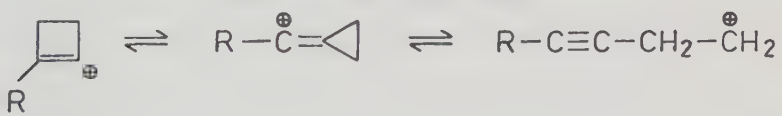
16

Doppelbindung befindet sich der Cyclopropanring noch näher am kationischen Zentrum und das leere p - Orbital liegt mit seiner Achse in der Dreiringebene. Abb. 1 zeigt diese optimale Anordnung der Orbitale des Vinylkations 16.

γ ) Das Cyclobutenylsystem

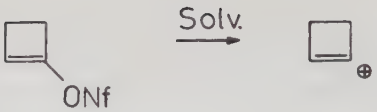
Das Cyclobutenylkation 13 wurde schon im vorangehenden Abschnitt als reaktive Zwischenstufe formuliert, da es sich im Gleichgewicht mit dem Cyclopropylidenmethylkation 12 und dem Homopropargylkation 17 befindet (Schema 1).

Schema 1:



13 12 17

SUBRAMANIAN und HANACK [27] untersuchten daher intensiv die Frage, ob Cyclobutenylnonaflat 18 selbst über einen Vinylkationenmechanismus solvolysiert und eine ähnliche Produktzusammensetzung ergibt wie die bei der Solvolyse von Cyclopropylidenmethylverbindungen gefundene. Aus den experimentellen Daten läßt sich eindeutig ein Vinylkationenmechanismus mit einem Cyclobutenylkation 15 als Zwischenstufe ableiten. Unter geeigneten Solvolysebedingungen erhält man auch Produkte, die sich aus einem intermediären Cyclopropylidenmethylkation 7 bilden, was obiges Gleichgewicht der




18 15

kationischen Zwischenstufen bestätigt. Das Cyclobutenylkation 15 ist damit das einzige cyclische, nicht klassisch stabilisierte Vinylkation. Aufgrund seines Vierringsystems mit seiner hohen Spannung, das zugleich die Ausbildung eines energetisch günstigen, linearen Vinylkations verhindert, sollte man dem Cyclobutenylkation 15 kaum eine Existenzberechtigung zubilligen. Berechnungen [28] ergeben jedoch, daß 15 einem Energieminimum entspricht. Die $C_2$-$C_3$ - $\sigma$ - Bindung kann nämlich mit dem vakanten p - Orbital des Kations 19 in Wechselwirkung treten, so daß die positive Ladung über $C_1$, $C_2$ und $C_3$ verteilt ist (Abb. 2).

Abb. 2 :

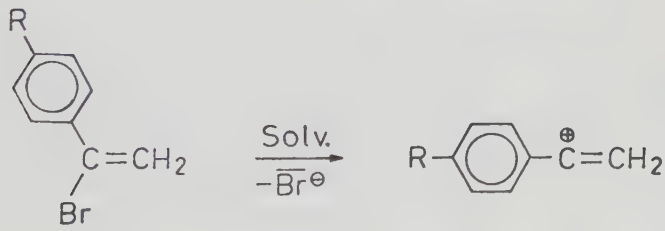
19

b) Klassische Stabilisierung

Über der nichtklassischen Stabilisierung sollte man jedoch die klassische Stabilisierung nicht außer acht lassen, da einer der ersten erfolgreichen Versuche, Vinylkationen durch Solvolyse von Vinylhalogeniden zu erzeugen, mit α - ständigen, aromatischen Substituenten durchgeführt wurde.

α ) Das α - Arylvinylsystem

Die Arbeit von GROB und CSEH [7] über die solvolytische Erzeugung von α - Arylvinylkationen 21 aus α - Bromstyrolen der allgemeinen Struktur 20 wird gewöhnlich als erstes Beispiel einer vinylkationischen Zwischenstufe bei einer Solvolysereaktion betrachtet. Sie untersuchten die solvolyti-

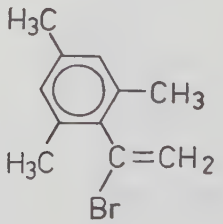



20 21 Prod.

| | R | $k_{rel.}$ (100°C) |
|---|---|---|
| 20 a: | $NO_2$ | — |
| b: | H | 1,0 |
| c: | NH-CO-$CH_3$ | 2,2 x $10^3$ |
| d: | O-$CH_3$ | 8,5 x $10^3$ |
| e: | $NH_2$ | 5,5 x $10^8$ |

schen und kinetischen Daten einer Reihe von α - Bromstyrolen, die in der p - Position des aromatischen Ringes sowohl elektronenspendende als auch elektronenabziehende Substituenten trugen. In 80% Ethanol solvolysieren die Verbindungen 20b-e nach einem $S_N1$ - Mechanismus ausschließlich zu den entsprechenden Acetophenonen, im Falle von 20b entsteht auch etwas Phenylacetylen. 20a reagiert hingegen nach einer Kinetik 2.Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten steigen im Maße der Elektronendonatoreigenschaften der einzelnen Substituenten.

α - Arylvinylsysteme 20 besitzen aufgrund der Konjugation des Phenylrings mit der Doppelbindung eine hohe Grundzustandsstabilisierung. Das leere p - Orbital, das bei der Solvolyse nach Austritt der Abgangsgruppe unter Bildung eines Vinylkations entsteht, kann im Übergangszustand mit dem π - System des Phenylrings nur nach dessen vorheriger Rotation um 90° in Konjugation treten. Das bedeutet zugleich eine Aufhebung der Konjugation des aromatischen Systems mit der vinylischen Doppelbindung. Bei der Verbindung 22 ist die Koplanarität von Doppelbindung und Phenyl-

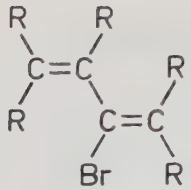



22

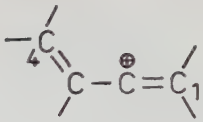
ring aufgrund der sterischen Hinderung, verursacht durch die beiden o - ständigen Methylsubstituenten, von vorne herein nicht gegeben; beide π - Systeme stehen vielmehr annähernd orthogonal zueinander. Dies sollte sich nach oben Gesagtem auf die Stabilisierung des sich intermediär ausbildenden Vinylkations sehr günstig auswirken. YATES und PÉRIÉ [29] konnten zeigen, daß 22 um einen Faktor von $10^5$ schneller solvolysiert als 20b.
Die Untersuchungen von GROB und CSEH gaben der Vinylkationenforschung einen spürbaren Auftrieb, und in der Folgezeit wurden neben einer Vielzahl von α - Arylvinylsystemen [30] auch Vinylverbindungen mit andern stabilisierenden Substituenten untersucht.

ß) Das Dienylsystem

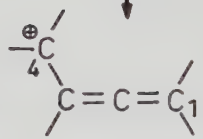
Nachdem der hohe stabilisierende Effekt eines α -ständigen, aromatischen Substituenten auf ein Vinylkation so eindrucksvoll gezeigt worden war, lag es nahe, eine Doppelbindung, die man hier als Teilstruktur eines Phenylrings auffassen kann, auf ihre stabilisierende Wirkung hin zu untersuchen. GROB und SPAAR [31] solvolysierten eine Serie von 2-Brombutadienen der allgemeinen Struktur 23, bei denen die Substituenten mit R = H und/oder R = $CH_3$ verschiedentlich kombiniert waren. Einmal abgesehen von 2-Brombutadien-(1,3) selbst, das auch bei hohen Temperaturen keine Solvolysebereitschaft zeigt, reagieren alle andern substituierten Dienylverbindungen nach einem $S_N1$ - Mechanismus. Dies steht im Einklang mit der Formulierung der Grenzstrukturen 24 ↔ 25



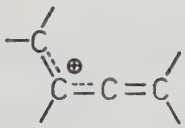
23



24



25



26

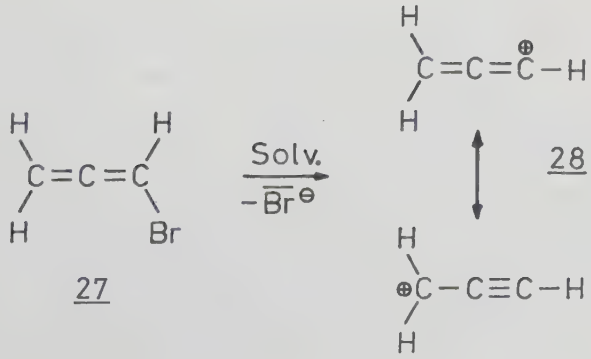
bzw. 26 für das intermediäre Vinylkation. Die größte Geschwindigkeitssteigerung erhält man bei einer Disubstitution am $C_4$ - Atom, da so die positive Ladung am $C_4$ - Atom in der mesomeren Formel 25 teilweise kompensiert werden kann und 25 auch kein primäres Kation mehr ist. Bemerkenswert ist, daß 2-Brom-4-methylpentadien-(1,3) 23 mal schneller solvolysiert als 1-Brom-1-(p-methoxyphenyl)ethen. Wie schon bei den α - Arylvinylkationen ausgeführt, müssen auch hier die Doppelbindungsebenen senkrecht aufeinander stehen, um eine optimale Stabilisierung des sich ausbildenden Vinylkations 24 zu ermöglichen, was bei den substituierten 2-Brombutadienen durch die sterische Hinderung von Bromatom und Methylgruppe erreicht wird. HANACK und LAMPARTER [32] übertrugen das 1,3 - Diensystem auch auf Ali-

cyclen und untersuchten das Solvolyseverhalten von Cycloheptadien-(1,3)-yl-(2)triflat und Cyclooctadien-(1,3)-yl-(2)triflat. Beide solvolysieren über ein Vinylkation.

Butadien-(1,3)-yl-(2)triflat, das im Vergleich zu 2-Brombutadien-(1,3) die wesentlich bessere Abgangsgruppe besitzt, wurde kürzlich synthetisiert [33], die kinetischen Daten aber noch nicht ermittelt.

γ) Das Allenylsystem

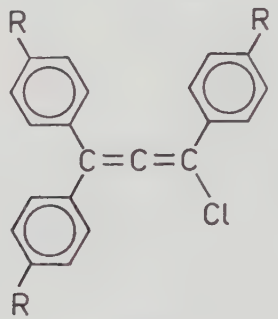
Im Gegensatz zu den beiden zuvor beschriebenen Systemen ist hier die Nichtkoplanarität der Doppelbindungsorbitale - die Voraussetzung für eine optimale Stabilisierung des Vinylkations im Übergangszustand - a priori gegeben. Dank dieser Geometrie ist die Bildung des Allenylkations 8 nicht mit einem Verlust an Grundzustandsstabilisierung wie bei den obigen Systemen verbunden, deren Doppelbindungskonjugation erst durch Aufwendung von Rotationsenergie aufgehoben werden muß. Das Allenylbromid 27 wurde von STANG und Mitarbeitern [34] untersucht. Die ermittelten kinetischen Daten legen ein Allenylkation 28 nahe, das eine




27

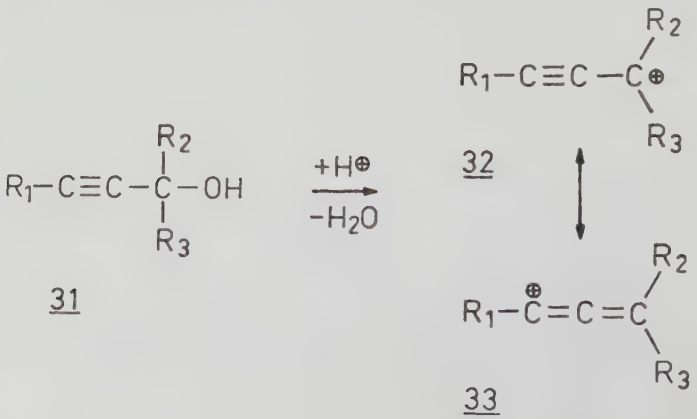
29

Resonanzform des Propargylkations 29 darstellt. Bereits zuvor hatten SCHIAVELLI und Mitarbeiter [35] einen $S_N1$ - Mechanismus bei der Solvolyse von arylsubstituierten Allenen der allgemeinen Struktur 30 gefunden, in der Folgezeit wurden von ihnen die Substituenten noch weiter variiert. [36]




30

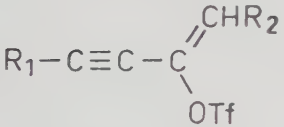
Daß beide mesomeren Formen 28 und 29 wesentlich zur Beschreibung eines solchen Kations beitragen, konnte durch NMR - Untersuchungen von Alkinylkationen 32, gebildet aus den entsprechenden Alkoholen 31, gezeigt werden. [37]



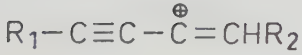

31 32 33

## II AUFGABE DER VORLIEGENDEN ARBEIT

Als eine der letzten Gruppen in der Vinylkationenchemie, die noch nicht auf ihren Stabilisierungseffekt hin untersucht worden ist, bleibt die Dreifachbindung.
In der vorliegenden Arbeit sollten erstmals reaktive Vinylverbindungen der allgemeinen Struktur 34 synthetisiert werden, um so die Frage zu untersuchen, welchen Effekt die Dreifachbindung in α - Stellung auf ein intermediäres Vinylkation 35 ausübt.



34



35

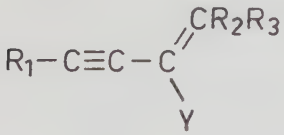
Tabelle 3:

| 34 | $R_1$ | $R_2$ |
|---|---|---|
| a | n-$C_4H_9$ | H |
| b | t.-$C_4H_9$ | H |
| c | $CH_3$ | H |
| d | H | H |
| e | $CH_3$ | n-$C_3H_7$ |

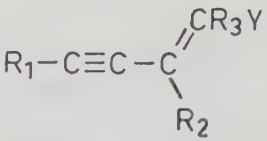
Ausgewählt wurden die Vinyltriflate 34a-e mit $R_1$ = n-Butyl, t.-Butyl, Methyl und H und $R_2$ = H bzw. n-Propyl (Tabelle 3). Deren Synthesen sollten erarbeitet und die Solvolysereaktionen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Nucleophilie und Ionisierungsstärke untersucht werden. Die Reaktionsprodukte sowie die Solvolysegeschwindigkeiten sollten Aufschluß über die Struktur des intermediären Vinylkations 35 geben. Vorarbeiten zu dieser Thematik wurden bereits geleistet. [38]

## III THEORETISCHE BETRACHTUNGEN ÜBER DIE DREIFACHBINDUNG ALS STABILISIERENDE GRUPPE IN *A* - STELLUNG ZU EINEM KATION

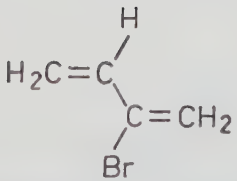
Zu Beginn dieser Arbeit war weder über solvolytisch reaktive Substrate der allgemeinen Struktur 36 noch der Struktur 37 etwas bekannt. Sowohl über die Art der zu verwendenden Abgangsgruppe Y mit ihrem Einfluß auf die Solvolysegeschwindigkeit und den Solvolysemechanismus als auch über den stabilisierenden oder destabilisierenden Effekt der Dreifachbindung z. B. im Vergleich zur Doppelbindung konnten nur theoretische Betrachtungen aus den in der Literatur verfügbaren Daten angestellt werden.



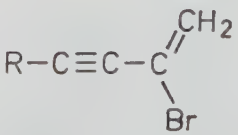
36



37



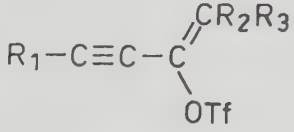
38



39

Es ist bekannt, daß einfache Vinylhalogenide reaktionsträge sind und mit Silbernitrat keine Silberhalogenidfällungen geben. [13] Aus den Arbeiten von GROB und SPAAR [31] geht

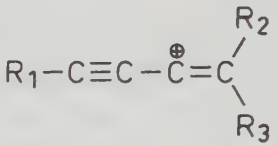
hervor, daß die Geschwindigkeitskonstante von 2-Brombutadien-(1,3) 38 in 80%igem wäßrigen Ethanol bei 150°C (!) nur 1,5 x $10^{-6}$ beträgt, 38 also solvolytisch unreaktiv ist. Daher ist es interessant zu wissen, welche Reaktivität die analogen 2-Bromalken-(1)-ine-(3) 39 besitzen. Über diese Enin - Systeme, die sehr wenig erforscht sind, berichten PETROV und PORFIR'EVA [39], die eine Reihe von Verbindungen 39 mit R = Methyl, Ethyl, Propyl und n-Butyl synthetisiert haben: Die Verbindungen sind von aufreizendem Geruch und polymerisieren, selbst in Gegenwart eines Inhibitors, schnell zu einem dunklem Harz. Sie reagieren nicht mit ammoniakalischer Silbersalzlösung. Nach oben Gesagtem läßt gerade letzteres eine nicht übermäßige solvolytische Reaktivität erwarten. Dies war mitentscheidend dafür, gleich von Anfang an mit der Triflatgruppe (OTf) die wesentlich bessere Abgangsgruppe zu wählen und eine Synthese von Alkeninyltriflaten der allgemeinen Struktur 40 anzustreben.




40

Aufgrund des nicht prinzipiell unterschiedlichen Reaktionsverhaltens von Vinylkationen 2 und " normalen " Carbeniumionen 1, worauf bereits in der Einleitung hingewiesen wurde, sollte man annehmen, daß die Dreifachbindung bei Propargyl-

kationen 32 einen ähnlichen Effekt ausübt wie bei ihren ungesättigten Analogen, den bisher unbekannten Vinylkationen 41.



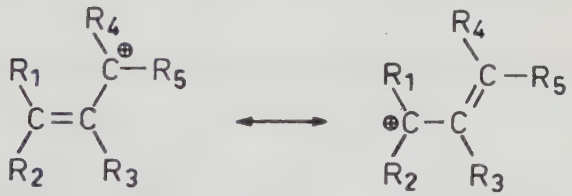
41

Über Propargylkationen 32 liegen mittlerweile genügend Untersuchungsergebnisse vor. Neben andern Autoren haben sich vor allem die Arbeitskreise von G.F.HENNION (Notre Dame), P.J.C.FIERENS (Brüssel) und V.J.SHINER (Bloomington) mit diesen Propargylsystemen befaßt. Dies war nicht immer so. A.STREITWIESER Jr. geht in seinem 1956 erschienenen Übersichtartikel " Solvolytic Displacement Reactions at Saturated Carbon Atoms "[40] nur kurz auf Alkinylhalogenide ein. H.G.RICHEY und J.M.RICHEY [41] widmen den Alkinylcarbeniumionen in ihrer Übersicht über disubstituierte Carbeniumionen immmerhin ein Kapitel.
Umfangreiche NMR - [37] und UV - [37a,42] Untersuchungen bestätigen die Existenz von Alkinylcarbeniumionen 32 unter

32 33

den angegebenen Bedingungen. Gleichzeitig geben sie Aufschluß über die Ladungsverteilung der mesomeren Kationen 32 und 33. Der Resonanzstruktur 33 kommt dabei eine wesentliche Bedeutung zu.

Naturgemäß ist das Auftreten von Alkinylcarbeniumionen als Reaktionszwischenstufen von noch größerem Interesse. Aufgrund elektronischer Gesichtspunkte sollte man erwarten, daß die Alkinylcarbeniumionen 32 ↔ 33 weniger stabil sind als die entsprechenden Alkenylcarbeniumionen 42 ↔ 43.



42 43

Zwar erfolgt die Ladungsdelokalisierung bei beiden Ionenarten über ähnliche π - Systeme, aber bei dem Alkinylcarbeniumion liegt in der Resonanzform 33 ein nur disubstituiertes Ion vor, was gegenüber einem trisubstituierten hinsichtlich der Verteilung der positiven Ladung ungünstiger ist. Andererseits muß man aber auch den Stabilisierungseffekt der Alkinyl- und der Alkenylgruppe als die Summe ihrer jeweiligen elektronendrückenden Resonanzeffekte und ihrer elektronenabziehenden, induktiven Effekte sehen. Die größere elektronenabziehende Wirkung von Alkinyl-

gegenüber Alkenylsubstituenten zeigt sich in dem um 1 bzw. 3 höheren $pK_s$ - Wert der β,γ - bzw. α,β - Acetylencarbonsäuren [43] im Vergleich zu den entsprechenden olefinischen Säuren [44]. Demnach sollten die Alkenylcarbeniumionen besser stabilisiert sein. Man darf jedoch sterische Effekte nicht außer acht lassen. Aufgrund der freien Drehbarkeit können die p - Orbitale der Doppelbindung bei den Alkenylcarbeniumionen mit dem vakanten Orbital des Kations nicht immer optimal überlappen, was bei der zylindrischen, rotationssymmetrischen Elektronenverteilung der Dreifachbindung bei den Alkinylcarbeniumionen kein Problem darstellt.

Welcher der oben angeführten Effekte überwiegt, können jedoch erst die experimentellen Daten zeigen.
In ihrer klassischen Arbeit von 1942 verglichen BARTLETT und ROSEN [45] erstmals gesättigte Systeme mit Dreifachbindungssystemen. Sie setzten die entsprechenden Bromide

Tabelle 4: $R\text{-}Br + KJ \xrightarrow{S_N2} R\text{-}J + KBr$

| R- | $k_{rel.}$ |
|---|---|
| $n\text{-}H_{15}C_7\text{-}$ | 1 |
| $n\text{-}H_9C_4\text{-}C\equiv C\text{-}CH_2\text{-}$ | 32 |
| $(H_3C)_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}$ | 1 |
| $(H_3C)_3C\text{-}C\equiv C\text{-}CH_2\text{-}$ | 49,5 |

bei 25°C in Aceton mit KJ um. Es ging ihnen dabei um die Klärung der Frage, ob der Mangel an Reaktivität bei Neopentylsystemen, verglichen mit n-Pentyl - Verbindungen, auf sterische oder elektronische Effekte zurückzuführen ist. Obwohl es sich hier eindeutig um einen bimolekularen Mechanismus handelt, sollen einige ihrer Daten in Tabelle 4 aufgezeigt werden.

Neun Jahre später führten HATCH und CHIOLA [46] ähnliche Untersuchungen durch. Ihre Ergebnisse sind in Tabelle 5 wiedergegeben. Obwohl nur dürftige Aussagen über Reaktions-

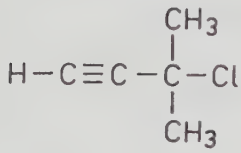
Tabelle 5: Relative Reaktivitäten verschiedener aliphatischer Chloride

| R-Cl | KJ in Aceton | $Na^{\oplus}\ ^{\ominus}OC_2H_5$ in EtOH |
|---|---|---|
| $H_3C-CH_2-CH_2-Cl$ | 1,03 | |
| $H_2C=CH-CH_2-Cl$ | 79,0 | 1,00 a) |
| $H-C\equiv C-CH_2-Cl$ | 99,5 | |
| $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-Cl$ | 1,00 a) | |
| Z- $H_3C-CH=CH-CH_2-Cl$ | 630 | 5,10 |
| E- $H_3C-CH=CH-CH_2-Cl$ | 125 | 4,38 |
| $H_3C-C\equiv C-CH_2-Cl$ | 152 | 1,89 |

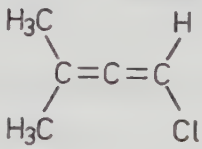
a) als Bezugswert gleich 1,00 gesetzt

ordnungen gemacht werden, muß man bei den primären Halogeniden einen $S_N2$ - Mechanismus annehmen. Es bietet sich jedoch ein Vergleich der $C_3$ - Chloride mit ihren $C_4$ - Homologen an.

HENNION und MALONEY [47a] untersuchten 1951 die Solvolyse von 3-Chlor-3,3-dimethylpropin 44 und 1-Chlor-3-methylbutadien-(1,2) 45, um so Erkenntnisse über die Resonanzstabilisierung der gemeinsamen Carbeniumionen - Zwischenstufen 46 und 47 zu erhalten. Da das Propargylhalogenid 44 in



44



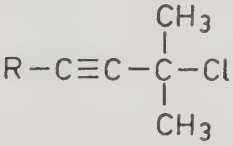
45

46 47

80% Ethanol bei 25°C nur sehr langsam, das Chlorallen 45 jedoch selbst nach zehn Tagen nicht solvolysierte, wandten sie sich der basenkatalysierten (NaOH) Solvolyse zu und schlugen hierfür einen ersten Mechanismus vor. Gerade diese basenkatalysierte Solvolyse ($S_N2$) war in der Folgezeit

Gegenstand zahlreicher, insbesondere mechanistischer Studien [47b-e,48a-d], worauf hier nicht näher eingegangen werden kann.

Einen bedeutenden Schritt nach vorne bringen die Arbeiten von BUROWAY und SPINNER [49] aus dem Jahre 1954. Sie solvolysierten tertiäre Alkinylchloride der allgemeinen Formel 48 in 80%igem wäßrigen Ethanol bei 15° und 25°C. Bei



48

3-Chlor-3-methylbutin, R = H in Formel 48, erfolgt die Solvolyse bei 25°C sehr langsam (vgl. HENNION und MALONEY). Die Anfangswerte konnten dennoch sehr genau gemessen werden und entsprechen einer Kinetik 1. Ordnung. Bei Alkylresten R in 48 verlaufen die Solvolysen bei 15° und 25°C viel schneller. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hier eindeutig die Ionisation des Alkinylchlorids. Die Solvolysen folgen der Kinetik von irreversiblen Reaktionen 1. Ordnung bis zu einem Umsatz von 60 - 70%. Im einzelnen geben BUROWAY und SPINNER folgende Werte an (Tabelle 6).

In Tabelle 6 fehlen die kinetischen Daten, die VERNON [50] von ähnlichen Allylchloriden ermittelt hat, da sie aufgrund anderer Lösungsmittelgemische und anderer Temperaturen nicht direkt vergleichbar sind.

Tabelle 6: Kinetische Daten für die Solvolyse der Verbindungen R-C(CH$_3$)$_2$-Cl in 80% Ethanol

| R- | $10^4 k_1$ ($s^{-1}$) 25°C | 15°C |
|---|---|---|
| H- | 0,000019 a) | |
| H-C≡C- | 0,00234 | — |
| $H_3C$- | 0,092 b) | |
| $H_3C$-C≡C- | 5,10 | 1,48 |
| $H_5C_2$- | 0,153 b) | |
| $H_5C_2$-C≡C- | 4,90 | 1,415 |
| i-$H_7C_3$- | 0,081 b) | |
| i-$H_7C_3$-C≡C- | 3,41 | 0,934 |
| t.-$H_9C_4$- | 0,111 b) | |
| t.-$H_9C_4$-C≡C- | 2,78 | 0,768 |
| $H_2C$=CH- | ca. 20 c) | |

a) berechnet aus Experimenten bei höheren Temperaturen (K.A.COOPER u. E.D.HUGHES, J. Chem. Soc. 1937, 1183.)

b) H.C.BROWN u. R.S.FLETCHER, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1845 (1949).

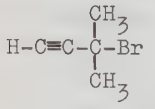
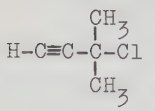
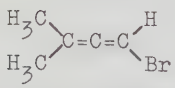
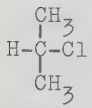
c) geschätzt aus Daten von C.A.VERNON [50] in Ethanol und 75%igem wäßrigen Ethanol unter Benutzung der mY - Korrelation (A.H.FAINBURG u. S.WINSTEIN, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2770 (1956).)

BUROWAY und SPINNER [49] fassen ihre Ergebnisse über den Einfluß der Dreifachbindung wie folgt zusammen: BARLETT und ROSEN [45] und HATCH und CHIOLA [46] haben gefunden, daß primäre Propin-(2)-ylhalogenide mit KJ 50 - 100 mal schneller reagieren als die entsprechenden gesättigten Halogenide, d. h., der Ersatz von Wasserstoff durch eine Ethinylgruppe führt zu einer Beschleunigung der nucleophilen Substitution nach einem bimolekularen Mechanismus. Beim Vergleich der Ethinyl- mit der Ethylgruppe wiesen ZAKHAROVA und DOBROMYSLOVA [51] darauf hin, daß der elektronenabziehende Effekt der Ethinylgruppe den Angriff eines nucleophilen Reagenzes erleichtern, die Ionisation aber hemmen sollte. Die experimentellen Daten von BUROWAY und SPINNER zeigen jedoch, daß die Solvolyse von 3-Chlor-3-methylpropin in 80% Ethanol bei 25°C ungefähr 100 mal schneller verläuft als die von 2-Chlorpropan (Tabelle 6). Der Ersatz von Wasserstoff durch eine Ethinylgruppe erleichtert also die Ionisierung. Der zu erwartende, spürbare Anstieg der Energie zur heterolytischen Spaltung der C-Cl - Bindung, der von der elektronenabziehenden Ethinylgruppe herrührt, wird nämlich durch den gerade größeren Anstieg der Stabilisierungsenergie des Carbeniumions aufgewogen. Letztere resultiert hauptsächlich aus der Polarisierung und Kontraktion der $C_{C\equiv C}-C^{\oplus}$ - Bindung. Besonders hingewiesen werden soll an dieser Stelle noch auf die Steigerung der Geschwindigkeitskonstante um den Faktor 2000 beim Übergang von der unsubstituierten zur methylsubstituierten Dreifachbindung

(Tabelle 6). Bemerkenswert ist außerdem der Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten bei der Solvolyse der Verbindungen 48 in der ungewohnten Reihenfolge H ≪ t.-Bu < i-Pr < Et < Me! Dies erklären die Autoren anschaulich mit dem Baker - Nathan - Effekt [52].

Tabelle 7 gibt einen Überblick über die Geschwindigkeitskonstanten $k_1$ (80% Ethanol, 25°C) der tertiären Propargylhalogenide 44 und 49 im Vergleich zu dem analogen Allensystem 50, mit dem sie über die mesomeren Kationen 46 und 47 verknüpft sind, und zum ungesättigten Halogenid 51.

Tabelle 7:

| Halogenid | $k_1^{rel.}$ (80% Ethanol, 25°C) | Lit. |
|---|---|---|
|  49 | 1,0 a) | 48b |
|  44 | 0,05 | 49 |
|  50 | 0,022 | 36c |
|  51 | 0,0004 | 49 |

a) als Bezugswert gleich 1,0 gesetzt

Die ca. 45 mal höhere Solvolysegeschwindigkeit von 3-Brom-3-methylbutin 49 gegenüber 1-Brom-3-methylbutadien-(1,2) 50 soll sowohl auf die unterschiedliche Grundzustandsenergie als auch auf die andere Geometrie des Übergangszustandes zurückzuführen sein [36c,34].

Im Jahr 1955 beginnt P.J.C.FIERENS eine sechs Artikel umfassende Studie unter dem Titel " Hybridation et Réactivité " [53], in deren Mittelpunkt die Frage nach dem Einfluß einer Dreifachbindung, einer Doppelbindung und einer Einfachbindung auf das chemische Verhalten eines α - ständigen Kohlenstoffatoms steht. Die bisherigen - oben eingehend behandelten - Ergebnisse faßt er wie folgt zusammen:

$S_N2$ - Mechanismus:

(a) $HC{\equiv}C\text{-}CH_2Cl \simeq H_2C{=}CH\text{-}CH_2Cl > H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2Cl$

$S_N1$ - Mechanismus:

(b) $H_2C{=}CH\text{-}CH_2Cl > H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2Cl$

(c) $H_5C_2\text{-}C(CH_3)_2Cl > HC{\equiv}C\text{-}C(CH_3)_2Cl$

Die unterschiedlichen Reaktivitäten in (a) und (b) sind dabei hauptsächlich mit Hilfe eines Resonanzeffektes erklärt worden. An andern Stellen wird der Reaktivitätsunterschied (c) durch den dominierenden Einfluß des " B - Strains " [54] und die elektronenabziehenden Eigenschaften des Ethinylrestes, die den Bruch der C-Cl - Bindung im ungesättigten

Halogenid hemmen [47a], interpretiert (Anmerkung des Verfassers: Ungleichung (c) steht nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen von BUROWAY und SPINNER [49].). FIERENS ist der Überzeugung, daß, wenn nicht gerade spezielle strukturelle Faktoren gegeben sind, die Versuchsergebnisse rational erklärt werden können, wenn man den beiden wichtigen Eigenschaften der Doppelbindung und der Dreifachbindung Rechnung trägt. Einmal existiert ein induktiver Effekt gemäß der jeweiligen Hybridisierung und ein mesomerer Effekt, der als induktiver Effekt in der Reihenfolge $C{\equiv}C \gg C{=}C > C{-}C$ abnimmt. Zum andern ist das Konjugationsvermögen (in einer Ebene) des Vinylrestes dem der Ethinylgruppe leicht überlegen. Soweit die theoretischen Betrachtungen von FIERENS und Mitarbeitern [53a], aus deren umfangreichen und sorgfältigen kinetischen Untersuchungen im Folgenden zwei Arbeiten näher vorgestellt werden sollen.

FIERENS und KRUYS [53b] untersuchten die kinetischen Daten der Solvolyse von n-Propyl-, Allyl- und Propargylbromid bei verschiedenen Temperaturen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Ionisierungsstärke und Nucleophilie: in reinem $H_2O$ und in einem Gemisch von 59,1% $H_2O$ und 40,9% Dioxan. Zuvor war sichergestellt worden, daß unter den Solvolysebedingungen keine Additionsreaktionen an der Dreifachbindung erfolgen und die Solvolyse vollständig verläuft. Einige Solvolysedaten sind in Tabelle 8 gegeben.

Tabelle 8: Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse von R-Br bei 51°C a)

| R- | $10^6$ k ($s^{-1}$) | |
|---|---|---|
| | 100% $H_2O$ | 59,1% $H_2O$ - 40,9% Dioxan |
| $H_3C-CH_2-CH_2-$ | 8,77 | 1,81 |
| $H_2C=CH-CH_2-$ | 347 | 49,2 |
| $HC\equiv C-CH_2-$ | 4,82 | 1,78 |

a) Werte für 3 bzw. 4 andere Temperaturen gegeben

Man muß den Autoren zugute halten, daß sie beim Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten in reinem Wasser und im Wasser / Dioxan - Gemisch (Tabelle 9) es für sehr fraglich halten, daß, sogar in reinem Wasser, zumindest Propyl- und Propargylbromid nach einem $S_N1$ - Mechanismus solvolysieren.

Tabelle 9: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit vom Lösungsmittel bei zwei Temperaturen

| Halogenid | $f = \frac{k\ (Wasser)}{k\ (Wasser\ /\ Dioxan)}$ | |
|---|---|---|
| | 25° | 51° |
| $H_3C-CH_2-CH_2-$ | 3,16 | 4,84 |
| $H_2C=CH-CH_2-$ | 4,46 | 7,05 |
| $HC\equiv C-CH_2-$ | 1,38 | 2,71 |

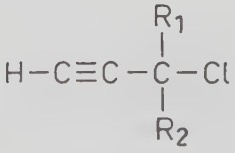
In einer weiteren Arbeit untersuchen FIERENS und VERSCHELDEN [53e] die Solvolyse von Allyl- und Propargylchlorid in Ameisensäure mit einem Wasserzusatz von 6,4%, einem Lösungsmittelgemisch, das $S_N1$ - Reaktionen begünstigt. Auch hier wurde zunächst sichergestellt, daß in diesem sauren Milieu kein Wasser an die Dreifachbindung addiert wird. Was die Solvolyseergebnisse betrifft, zeigt sich die gleiche Tendenz wie bei der oben beschriebenen Versuchsreihe: Während die Autoren für das Allylchlorid unter den gegebenen Bedingungen einen $S_N1$ - Mechanismus annehmen, äußern sie sich zum Propargylsystem wie folgt: " ... il serait hasardeux d'attribuer un tel mécanisme à la solvolyse du chlorure de propargyle par l'acide formique aqueux. "

Abschließend kommen FIERENS und Mitarbeiter zu dem Ergebnis, daß die Fähigkeit, nach einem $S_N1$ - Mechanismus zu solvolysieren, in der Reihenfolge

$$H_2C{=}CH{-}CH_2Cl > H_3C{-}CH_2{-}CH_2Cl > HC{\equiv}C{-}CH_2Cl$$

abnimmt.

Aus dem Jahre 1957 datiert eine Arbeit von HENNION und NELSON [47c]. In ihr wird der Einfluß der Substituenten am tertiären C - Atom der Propargylverbindung 52 auf die



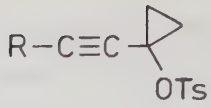
52

Solvolysegeschwindigkeit in 80% Ethanol bei 25°C untersucht. Diese Arbeit stellt eine Erweiterung und Vertiefung der alten Studie von BUROWAY und SPINNER [49] dar und bringt keine grundlegend neuen Erkenntnisse, so daß nur die einzelnen Daten unkommentiert in Tabelle 10 angeführt werden.

Tabelle 10: Solvolyse der Propargylchloride 52 bei 25°C in 80% Ethanol

| $R_1$ | $R_2$ | $10^6\ k_1\ (s^{-1})$ |
|---|---|---|
| $CH_3$ | $CH_3$ | 0,25 |
| $CH_3$ | $C_2H_5$ | 0,34 |
| $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | 0,45 |
| $CH_3$ | i-$C_4H_9$ | 0,98 |
| H | $C_6H_5$ | 46,7 |

Im folgenden werden noch zwei Arbeiten eines französischen Autors kurz referiert. Der Vollständigkeit halber soll jedoch noch auf die Untersuchungen von MACOMBER [55], von SHINER und DOWD [56] und von KERGOMARD, TARDIVAT und VUILLERME [57] hingewiesen werden. SALAUN [58] beschäftigt sich in seinen Arbeiten von 1976 und 1977 mit dem Einfluß von Substituenten, die direkt mit einer Dreifachbindung verknüpft sind. Zu diesem Zweck solvolysierte er eine Reihe von Propargyltosylaten der allgemeinen Struktur 53 bei 70°C




53

in 50%igem wäßrigen Ethanol. Die in Tabelle 11 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung entsprechen dem zu erwartenden Substituenteneinfluß. Bei einem System ist auch ein Vergleich von Tosylat und Bromid als Abgangsgruppe angegeben. Leider gibt SALAUN keine Daten für die unsubstituierte Acetylenverbindung (R = H in 53).

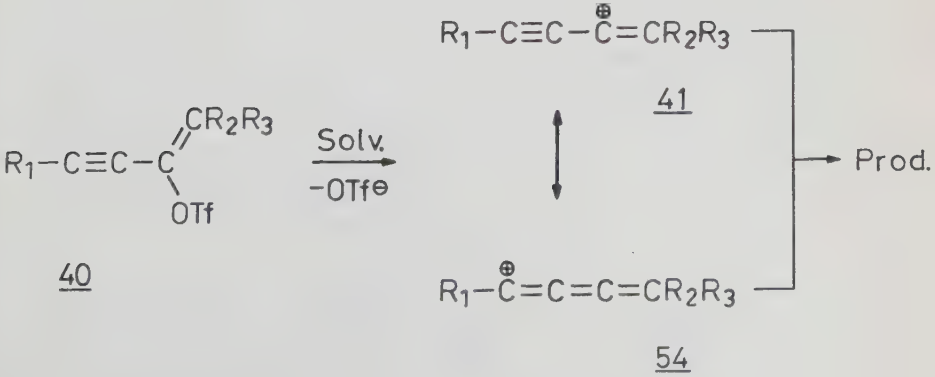
Tabelle 11: Solvolyse von 53 bei 70°C in 50% Ethanol

| R- | $k_{rel.}$ | $10^4\ k_1\ (s^{-1})$ |
|---|---|---|
| $H_3C$- | 0,17 | 0,141 |
| $C_6H_5$- | 1,0 a) | 0,838 |
| $H_3C$-$C_6H_5$- | 7,48 | 6,266 |
| $H_3C$-O-$C_6H_5$- | 151,9 | 127,30 |
| Cyclopropyl- | 22,45 | 18,810 |
| 1-(Bromcyclopropyl)-cyclopropylethin | 0,13 | 0,107 |

a) als Bezugswert gleich 1,0 gesetzt

Soweit der Stand der Literatur zu Beginn der Arbeit. Zusammenfassend kann man, was den Einfluß der Dreifachbindung auf ein α - ständiges gesättigtes Carbeniumion betrifft, die Ergebnisse der einzelnen Arbeiten wie folgt kommentieren: Stellt man sich auf den Standpunkt von BUROWAY und SPINNER und betrachtet den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Dreifachbindung, wird man eine Stabilisierung konstatieren. Reiht man, wie z. B. FIERENS und Mitarbeiter, die Dreifachbindung unter ihre teilweise oder vollständig gesättigten Analogen gleicher C - Atomzahl, also der Vinyl- und Ethylgruppe, ein, wird man eine Stabilisierung in der Anordnung Ethenyl > Ethyl > Ethinyl finden. Beide Standpunkte widersprechen einander inhaltlich nicht.

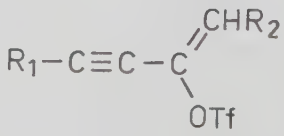
Bei Verwendung einer " Superabgangsgruppe ", die bereits auf Seite 23 als unverzichtbar angesehen wurde, kann man nach oben Gesagtem und aufgrund des nicht prinzipiell verschiedenen Reaktionsverhaltens von gesättigten und Vinylkationen einen $S_N1$ - Solvolysemechanismus erwarten, zu-



mindest bei den Systemen mit substituierter Dreifachbindung. Die Solvolyse von 40 sollte demnach über das α - Alkinylvinylkation 41, das mit dem kumulierten Trienylkation 54 in Mesomerie steht, zu den üblichen Produkten führen.

Bei der Wahl eines geeigneten Modelltriflats, hergeleitet aus der allgemeinen Struktur 40, galt es nun, eine Verbindung zu finden, die möglichst wenige ungünstige elektronische oder sterische Effekte ausübt. Für $R_2$ und $R_3$ wurde, mit Ausnahme von Triflat 34e, Wasserstoff gewählt, um von vornherein eine ß - Stabilisierung auszuschließen. Dabei wurde in Kauf genommen, daß Kation 41 unter $E_1$ - Eliminierung in das energetisch sehr günstige Diin - System übergehen kann, evtl. unter anschließender Polymerisierung, und daß somit diese Eliminierung in starke Konkurrenz mit der nucleophilen Substitution treten kann. $R_1$ sollte keine mesomeriefähige Gruppe sein, da sonst die Eindeutigkeit des stabilisierenden Effekts der Dreifachbindung in Frage gestellt sein würde. Für $R_1$ boten sich damit Alkylreste an. $R_1$ sollte aber in zweiter Priorität auch gleich H sein, um so zum Stammkörper der Eninyltriflate zu kommen. Im letzteren Fall ergibt sich zusätzlich die Problematik eines primären Vinylkations in Grenzstruktur 54.

In Übereinstimmung mit oben Gesagtem wurde nun die Synthese

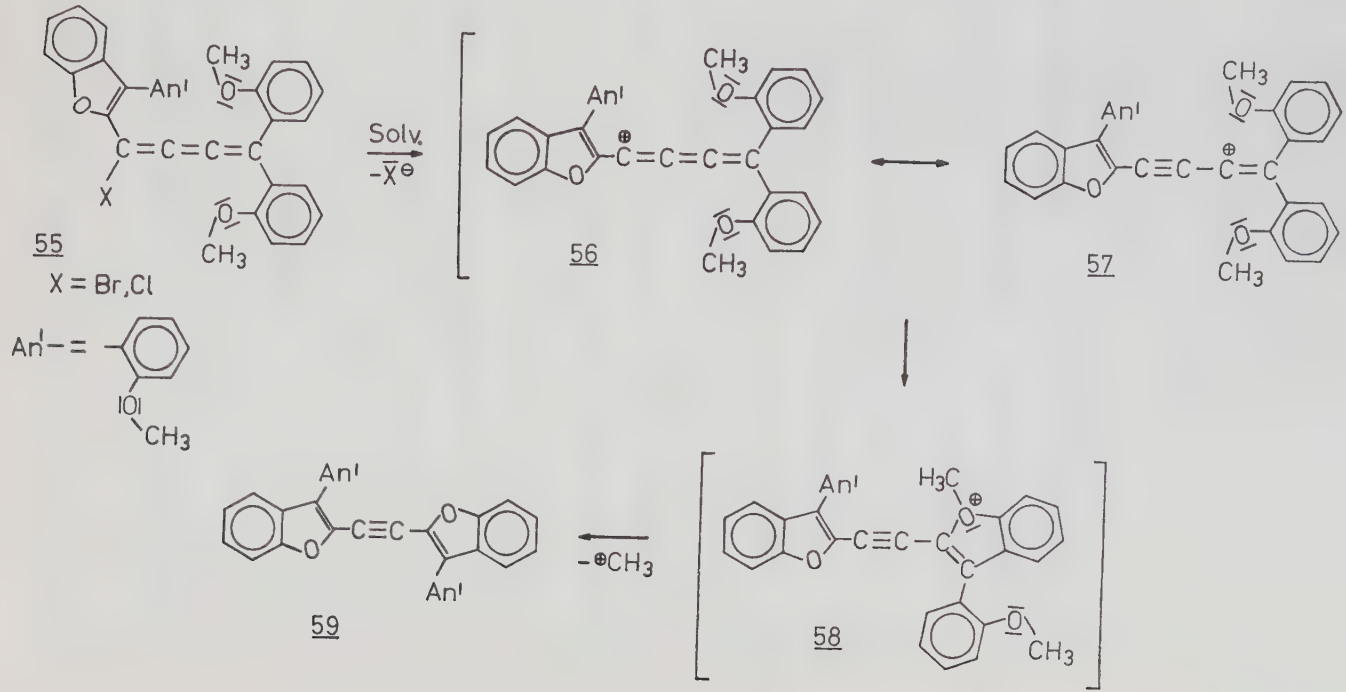



34

von Alken-(1)-in-(3)-yl-(2)triflaten der Struktur 34 in Angriff genommen.

Nachdem die Synthesearbeiten bereits ein halbes Jahr im Gange waren, erschienen noch zwei Artikel, die aufgrund ihres direkten Bezugs zur Thematik dieser Arbeit Erwähnung finden sollen. KOBAYASHI, SONODA und TANIGUCHI [59] formulierten bei der Solvolyse (80% wäßriges Ethanol, 60°C) der schon sehr speziellen Halotriene 55 die Kationen 56 und 57 (Schema 2). Die Kinetik 1. Ordnung, der Abgangsgruppeneffekt, $k_{Br}/k_{Cl}$ = 52 und der Winstein-Grunwald-Wert von 0,5 lassen einen $S_N1$ - Mechanismus zu. Als einziges Produkt entsteht quantitativ das Acetylen 59. Die höhere Stabilität des Eninylkations 57 im Vergleich zum Trienylkation 56 wird eindeutig dadurch bewiesen, daß 59 einziges Produkt ist und sich vom Primärkation 56 kein Produkt ableitet. Dafür spricht weiter die Tatsache, daß auch eine Stabilisierung des zunächst entstehenden Kations 56 durch eines der freien Elektronenpaare des Anisylsauerstoffatoms möglich ist. Da bei diesem Triensystem 55, das den alternativen Typ von Stammkörper zur Erzeugung eines α - Alkinylvinylkations darstellt, bereits das Chloridion als Abgangsgruppe zur Erzwingung eines $S_N1$ - Mechanismus genügt, macht es überaus wahrscheinlich, daß das Triflat 34 mit seiner wesentlich besseren Abgangsgruppe ebenfalls nach einem $S_N1$ - Mechanismus solvolysiert.

Schema 2:



Aus den neuesten Berechnungen von APELOIG, SCHLEYER und POPLE [60] geht hervor, daß die Effizienz eines α - ständigen Substituenten hinsichtlich der Stabilisierung eines Vinylkations durch die Reihenfolge

$$C_6H_5 \gg \text{Cyclopropyl} \simeq H_2C{=}CH \gg HC{\equiv}C \simeq H_3C \gg H$$

gegeben ist. Verglichen mit einer Doppelbindung rührt das Ausbleiben einer höheren Stabilisierung bei der Dreifachbindung nicht von einer ineffektiveren Ladungsdelokalisierung her, da nach den angestellten Berechnungen die Ladungsdichte in den Kationen 60 und 61 gleich ist. Die niedrige Stabilisierung der Dreifachbindung zeigt vielmehr, daß hier die Stabilisierung durch π - Konjugation durch den σ - Elektronenabzug kompensiert wird.

$H_2C{=}CH{-}\overset{\oplus}{C}{=}CH_2$ — 60

$HC{\equiv}C{-}\overset{\oplus}{C}{=}CH_2$ — 61

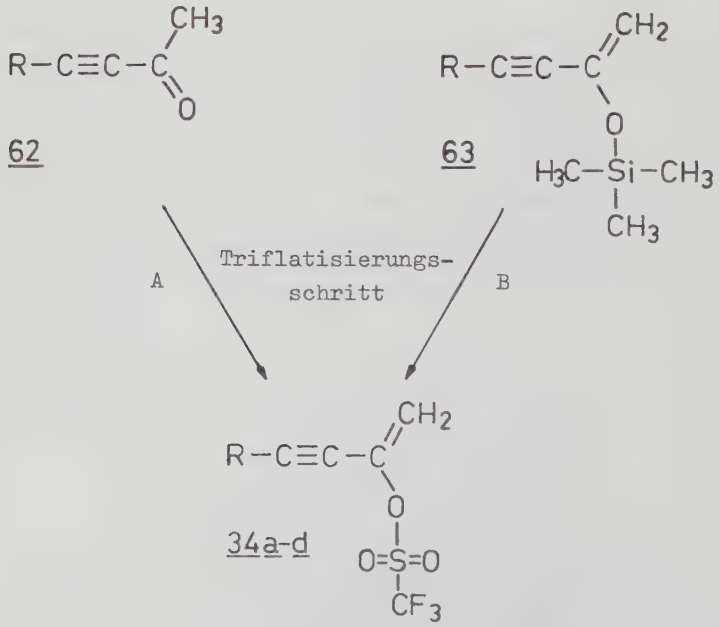
Demzufolge müßte bei substituierten Dreifachbindungen der stabilisierende Faktor überwiegen. Berechnungen über die Propin-(1)-yl-gruppe sollen durchgeführt werden. [61]

## IV SYNTHESEWEG

### 1) Allgemeine Betrachtungen

Aufgabe dieser Arbeit war es, für die Triflate 34 eine gut reproduzierbare Synthese mit optimalen Ausbeuten in möglichst wenigen Stufen auszuarbeiten. Die Verwendung von Alkin-(3)-diolen-(1,2) als Ausgangssubstanzen zur Herstellung der entsprechenden Triflate war bereits früher untersucht [38] und als nicht voll befriedigend angesehen worden. Wie unten (Schema 3) gezeigt wird, läßt sich theoretisch bei der Synthese der Triflate 34 die vinylische Doppelbin-

Schema 3:



dung bei der Triflatisierungsreaktion einführen (A) oder bei bereits im Molekül vorhandener Doppelbindung eine am Enolsauerstoffatom gebundene Gruppe gegen eine Triflatgruppe austauschen (B). Beide Reaktionswege wurden eingehend erforscht. Ist die Triflatgruppe bereits Teil des Moleküls, kann man aufgrund der hohen Reaktivität der Triflate auch nachträglich keine vinylische Doppelbindung mehr einführen.

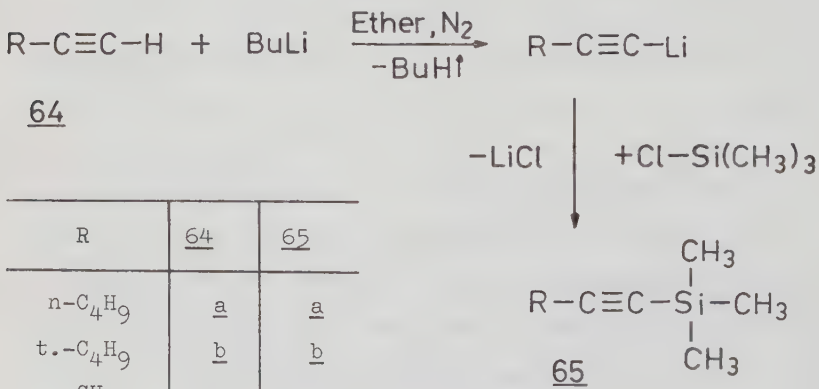
Ausgangsverbindungen zur Triflatherstellung sind somit die α - Acetylenketone 62 und die aus ihnen darstellbaren, in der Literatur noch nicht beschriebenen α - Alkinyltrimethylsilylenolether 63. Im Folgenden werden die Synthesen der Ausgangsverbindungen und die eigentlichen Triflatisierungsreaktionen getrennt behandelt. Während die Ausgangssubstanzen relativ problemlos synthetisiert werden konnten, erwies sich ihre Umsetzung zu den Alkeninyltriflaten 34 als die eigentliche Problematik dieser Arbeit. Mit fortschreitender Synthesetätigkeit wurde zusehends evident, warum eine α - ständige Dreifachbindung als stabilisierende Gruppe in der Vinylkationenchemie solange unerforscht blieb...

2) Synthese der Ausgangsverbindungen

a) Synthese der 1-Trimethylsilylalkine-(1)

Silylierte Alkine sind heute wichtige Synthesebausteine und sind gerade in jüngster Zeit intensiv untersucht worden. Auf die einzelnen Möglichkeiten ihrer Darstellung und ihre Eigenschaften soll hier nicht näher eingegangen werden. Stellvertretend für viele Einzelartikel wird auf die einschlägige Literatur verwiesen. [62)]

Schema 4:




| R | 64 | 65 |
|---|---|---|
| $n\text{-}C_4H_9$ | a | a |
| $t.\text{-}C_4H_9$ | b | b |
| $CH_3$ | c | c |
| H | d | - |
| $Si(CH_3)_3$ | - | d |

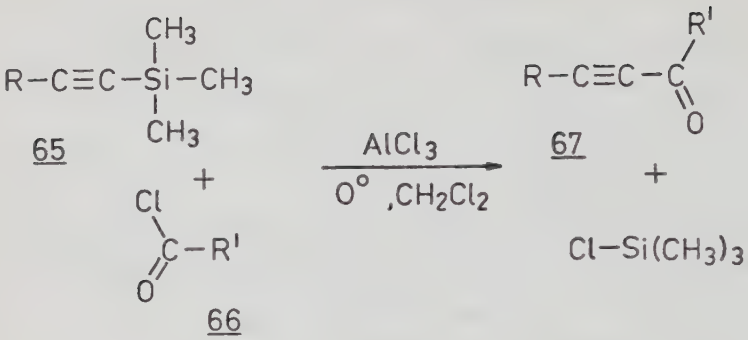
In einer typischen Arbeitsvorschrift, vgl. auch Schema 4, wird das Alkin mit n-Butyllithium in Ether unter einer $N_2$ - Atmosphäre zum entsprechenden Lithiumacetylid umge-

setzt. Die Temperatur ist dabei von den physikalischen Eigenschaften und der Reaktivität der verwendeten Acetylene abhängig. Die Reaktion des Li-Salzes mit Chlortrimethylsilan (CTMS) liefert in guten Ausbeuten das gewünschte Silylalkin 65. Nach Aufarbeitung werden die silylierten Acetylene 65 destillativ isoliert.
Im Falle des Ethins selbst reagieren unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen beide Wasserstoffatome und es entsteht das Bis-trimethylsilylethin 65d.

b) Synthese der Alkin-(3)-one-(2)

Zur Darstellung der α - Acetylenketone 67 wurde die Vorschrift von BIRKOFER, RITTER und UHLENBRAUCK [63] etwas modifiziert benutzt. Aufgrund ihrer Einfachheit, der guten Ausbeuten und der großen Anwendungsbreite ist sie vielen andern Synthesewegen vorzuziehen. Dennoch soll hier auf Nachschlagewerke und Übersichtsartikel hingewiesen werden [62a,64], um die Vielfalt der Zugangswege zu dieser Verbindungsklasse aufzuzeigen.
Die Reaktion (Schema 5) hat Ähnlichkeit mit einer Friedel - Crafts - Acylierung und wird wie folgt durchgeführt: Ein Gemisch aus Silylalkin 65 und Säurechlorid 66 wird mit einer in Methylenchlorid vorgelegten, äquimolaren Menge Aluminiumchlorid zum Alkinon 67 umgesetzt. Nach wäßriger Aufarbeitung werden die Acetylenketone durch Vakuumdestillation in guten Ausbeuten isoliert. Destillation unter Normaldruck würde zur Polymerisierung der thermisch labilen

Schema 5:




| 65: R | 66: R' | 67 |
|---|---|---|
| $n\text{-}C_4H_9$ | $CH_3$ | a |
| $t.\text{-}C_4H_9$ | $CH_3$ | b |
| $CH_3$ | $CH_3$ | c |
| $Si(CH_3)_3$ | $CH_3$ | d |
| $CH_3$ | $n\text{-}C_4H_9$ | e |

Alkinone führen. Es entstehen keine störenden Nebenprodukte. Im Falle von 65d wird nur eine Trimethylsilylgruppe gegen eine Acylgruppe ausgetauscht.

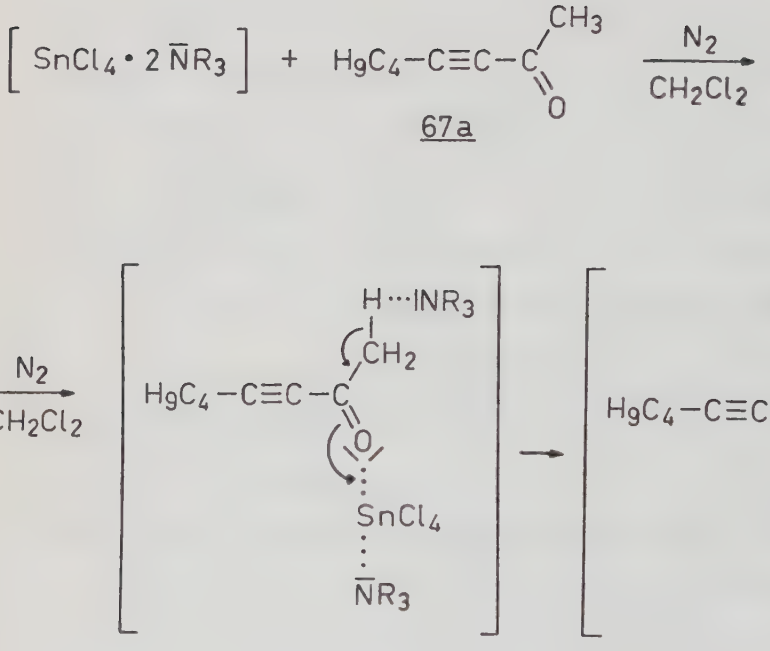
Man kann die oben beschriebenen Lithiumacetylide auch direkt mit z. B. Carbonsäureanhydriden umsetzen, wobei letztere vorgelegt werden. Diese Methode hat sich jedoch aufgrund des höheren apparativen Aufwands und der geringeren Ausbeuten nicht bewährt. Zudem muß hier stets die Gesamtmenge Lithiumsalz umgesetzt werden, während die Trimethylsilylalkine 65 beliebig gelagert und damit jederzeit zur

weiteren Synthese eingesetzt werden können.
Was das silylierte Acetylenketon 67d betrifft, soll bereits an dieser Stelle erwähnt werden, daß sich die Trimethylsilylgruppe leicht entfernen läßt [62a,b,65], aber bei der Umsetzung zum Triflat nicht stört und sogar in diesem Spezialfall auf der Stufe des Triflats entfernt werden kann. Beste Erfahrungen bei der Abspaltung der Silylgruppe wurden gemacht, wenn man die silylierte Verbindung bei Raumtemperatur mit KF in Methanol umsetzt. Die desilylierte Verbindung läßt sich fast quantitativ extrahieren.

c) Synthese der Alken-(1)-in-(3)-yl-(2)-trimethylsilylether

Nachdem STANG und Mitarbeiter [66] zwei Jahre zuvor aus Trimethylsilylenolethern einfache Vinyltriflate hergestellt hatten, sollte dieser alternative Syntheseweg gleich von Anfang an mit in die Syntheseplanung einbezogen werden. Silylenolether der Struktur 63 sind in der Literatur nicht beschrieben. In ihrer klassischen Arbeit aus dem Jahr 1968 setzen STORK und HUDRLIK [67] 2-Methylcyclohexanon in Glyme (Sdp. 83° - 84°C) drei Stunden unter Lösungsmittelrückfluß mit NaH um. Nach Abkühlung wird zu dem Reaktionsgemisch Triethylamin und Chlortrimethylsilan gegeben. Nach Aufarbeitung wird das Gemisch der isomeren Cyclohexenylsilylether erhalten. Aufgrund der eigenen Erfahrungen, die hinsichtlich der Eigenschaften der Alkin-(3)-one-(2) gemacht worden waren, war abzusehen, daß sie die oben geschilderte Umsetzung mit dem doch recht unreaktiven Natriumhydrid nicht

Schema 6:


[ SnCl4 • 2 NR3 ]
H9C4–C≡C–C
CH3
O
67a
N2
CH2Cl2
H···INR3
CH2
O
SnCl4
NR3
HNR3
CH2
IOI
⊖SnCl4
NR3
+Cl-Si(CH3)3
68
H3C–Si–CH3
CH3
[SnCl5]⊖
[HNR3]2 2⊕ [SnCl6]2⊖

überstehen würden. Es mußte daher eine neue Methode zur schonenden Darstellung der Silylenolether 63, die der thermischen Labilität der α - Acetylenketone 67 Rechnung trug, ausgearbeitet werden. Das neu entwickelte Verfahren liefert diese bisher unbekannte Verbindungsklasse in Ausbeuten bis zu 80 % (nicht optimiert).

In einem typischen Ansatz wird Triethylamin in Petrolether unter einer $N_2$ - Atmosphäre vorgelegt und eine katalytische Menge Zinntetrachlorid hinzugefügt. Den entstehenden Lewissäure / Lewisbase - Komplex läßt man nacheinander mit dem Alkinon und Chlortrimethylsilan reagieren. Nach der üblichen Aufarbeitung gewinnt man die Silylenolether 63 mittels Vakuumdestillation.

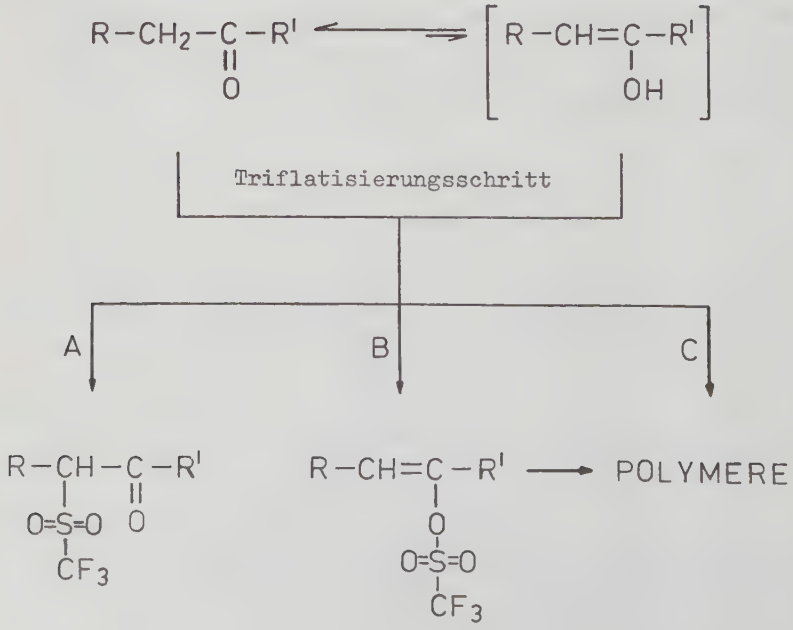
Genauere Studien über den Reaktionsmechanismus sowie über die Anwendungsbreite der Reaktion wurden nicht angestellt. Schema 6 zeigt den wahrscheinlichen Reaktionsverlauf am Beispiel des Octin-(3)-on-(2) 67a.

3) Synthese der Triflate

a) Allgemeines

Seit sich fluorierte Alkansulfonsäureester, allen voran die der Trifluormethansulfonsäure (→ Triflate) und die der Nonafluorbutansulfonsäure (→ Nonaflate), als potentielle Ausgangsstufen zur Erzeugung von Vinylkationen erwiesen haben, sind zahlreiche Synthesen zu ihrer Darstellung ausgearbeitet worden. Da ein bedeutender Teil dieser Arbeit von der Anwendung bereits bekannter sowie der Suche nach neuen Triflatisierungsverfahren eingenommen wurde, soll im Folgenden näher auf die wesentlichen Verfahren

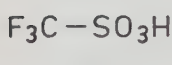
Schema 7:



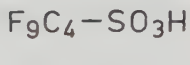
eingegangen werden, jedoch mit dem Schwerpunkt auf den Triflaten und der Beschränkung auf die Vinylester der oben erwähnten Sulfonsäuren (vgl. Übersichten 1 - 3).
Keine Triflatisierungsreaktion verläuft ohne störende Nebenreaktionen. Ziel ist es deshalb, mehr als bei vielen andern Reaktionen der organischen Chemie, die Triflatbildung (Schema 7, Weg B) gegenüber der Polymerisation (Schema 7, Weg C) und der C - Sulfonierung (Schema 7, Weg A) zur Hauptreaktion zu machen. Einmal ganz abgesehen davon, daß die Triflatisierung meist unvollständig verläuft und mehr oder weniger große Mengen an unumgesetztem Ausgangsprodukt übrigbleiben.
Trifluormethansulfonsäure (HOTf) 69 ist eine der stärksten bekannten Säuren und wegen ihrer Fähigkeit, Polymerisationen zu initiieren, bekannt [68]. Aber auch ihr Anhydrid ($Tf_2O$) 71 ist z. B. in der Lage, Tetrahydrofuran (THF) zu polymerisieren [69], womit dieses als Lösungsmittel bei Triflatisierungen weitgehend ausscheidet. Daraus ergibt sich für alle Veresterungen mittels der Säureanhydride 71 bzw. 72 die dringende Notwendigkeit, die frei werdende Säure 69 bzw. 70 umgehend zu neutralisieren. Dazu geeignet sind Carbonate, meist wird $Na_2CO_3$ genommen, und Basen, wie z. B. Triethylamin, Pyridin oder 2,6-Lutidin. Als Lösungsmittel dienen niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe bzw. Gemische aus ihnen, halogenierte Kohlenwasserstoffe ($CH_2Cl_2$, $CHCl_3$, $CCl_4$ und gelegentlich Frigen), seltener Diethylether und Dimethoxyethan. Es sind aber auch Umsetzungen ohne Lösungsmittel und solche, bei denen die Base als Solvens

dient, bekannt.

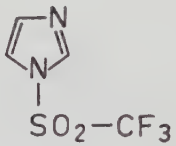
Die am häufigsten verwandten Veresterungsreagenzien sind die freien Säuren 69 und 70 selbst, ihre Anhydride 71 und 72 und Trifluormethansulfonsäureimidazolid 73.



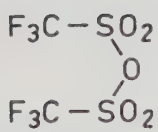
69



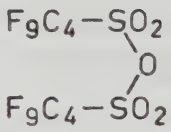
70



73



71



72

Trifluormethansulfonsäureanhydrid (TFSA) 71 wurde erstmals 1956 von BRICE und TROTT [70] als Nebenprodukt (20 %) bei der Herstellung von Trifluormethansulfonsäurechlorid isoliert. Im Jahr darauf wurde es von BURDON et al. und von GRAMSTAD und HASZELDINE in wesentlich besserer Ausbeute durch Dehydratisieren der Säure 69 mittels $P_2O_5$ - der heute noch üblichen Darstellungsmethode - gewonnen. [71] Von letzteren wurde es auch erstmals zur Esterbildung eingesetzt. Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid (NFSA) 72 wurde erstmals 1972 von SUBRAMANIAN und HANACK [72] in die Vinylkationenchemie eingeführt. Zwischenzeitlich hatten EFFENBERGER und MACK [73] mit dem Trifluormethansulfonsäureimid-

azolid (TFSI) 73 ein schonendes Reagenz zur Einführung der Triflatgruppe gefunden. Die freien Säuren 69 und 70 selbst werden nur zur Herstellung von Vinyltriflaten aus Alkinen eingesetzt. Über die Trifluormethansulfonsäure und ihre Derivate geben HOWELLS und Mc COWN [74] einen guten Überblick. Die derzeit bekannten Darstellungsmethoden für Fluorsulfonate, Triflate und Nonaflate einschließlich einer kritischen Würdigung sind Gegenstand einer demnächst erscheinenden Zusammenfassung. [75]

Will man ein bestimmtes Triflat oder auch Nonaflat aus einer geeigneten Ausgangsverbindung darstellen, kann man a priori nie wissen, welches Verfahren letztendlich zum Ziel führen wird. Zumal über Triflatisierungsmechanismen nie eingehende Untersuchungen angestellt wurden, man aber gewisse konkrete Vorstellungen darüber besitzt, worauf später noch eingegangen wird. Es lassen sich jedoch eine Reihe von wesentlichen Faktoren anführen, deren Beachtung die Chancen einer erfolgreichen Triflatdarstellung erheblich vergrößert:

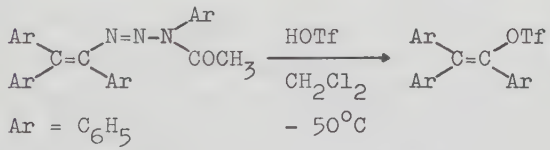
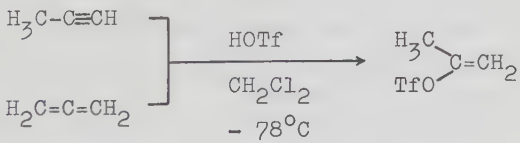
- Einsatz trockener, frisch destillierter Reagenzien
- Suche nach einem geeigneten Lösungsmittel
- Arbeiten unter Inertgasatmosphäre
- Auswahl der geeigneten Reaktionstemperatur
- Ermittlung der optimalen Reaktionsdauer
- Eventuelle Überwachung des Reaktionsverlaufs durch Untersuchung entnommener Proben mittels geeigneter Analysenmethoden

- Auswahl des im Einzelfall günstigsten Veresterungsreagenzes
- Neutralisierung der frei werdenden Säure durch Carbonate (heterogen) oder besser durch Aminbasen (homogen) unter Beachtung der Stärke der Base und ihrer sterischen Anforderungen
- Art und Dauer der Aufarbeitung (wäßrig oder nichtwäßrig)
- Suche eines geeigneten Verfahrens zur Abtrennung von Ausgangs- und Nebenprodukten
- Beachtung der hohen Flüchtigkeit mancher Triflate
- Kühle und trockene Lagerung der isolierten Triflate (evtl. unter Inertgasatmosphäre und in Lösung)
- und last but not least viel Geduld.

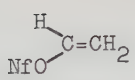
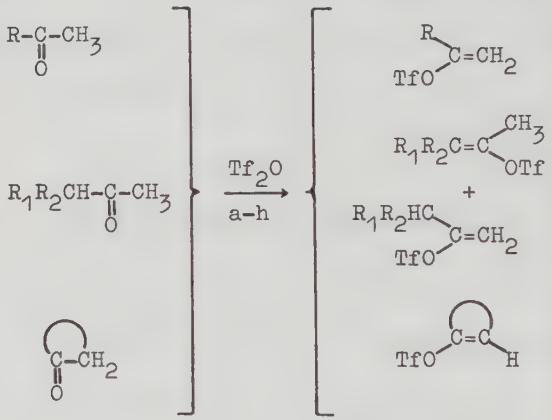
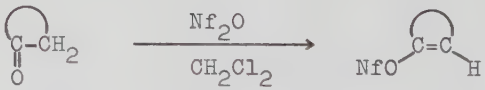
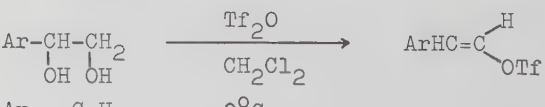
b) Umsetzungen von Alkinonen zu Triflaten

Die in diesem und in den beiden folgenden Abschnitten beschriebenen Triflatisierungsreaktionen sind der Übersichtlichkeit halber systematisch, d. h. nach Ausgangsverbindungen geordnet und spiegeln deshalb nicht unbedingt eine zeitliche Versuchsabfolge wider. In einer einführenden Übersicht werden jeweils die literaturbekannten Veresterungsreaktionen vorgestellt.

Übersicht 1: Darstellung von Vinyltriflaten

| Methode | Veresterungsreaktion | Literatur |
|---|---|---|
| 1 |   | 76 |
| 2 |   | 77a,c |
| | | 77b,c 78 77a-c |

Übersicht 1 (Fortsetzung):

| | | |
|---|---|---|
| 2 | $HC{\equiv}CH \xrightarrow[HgO]{HONf}$  | 79 |
| 3 |  | |
| | a) ohne Lösungsmittel, $-15^{\circ} \rightarrow 0^{\circ}C$ | 80 |
| | b) $CH_2Cl_2$ oder Pentan, $Na_2CO_3$, $-70^{\circ}C$ | 80 |
| | c) $CH_2Cl_2$, 2,6-Lutidin, $-10^{\circ} \rightarrow -78^{\circ}C$ | 81 |
| | d) $CH_2Cl_2$, Pyridin, $-20^{\circ}C$ | 82 |
| | e) $CCl_4$, Pyridin, $-22^{\circ}C$ | 83 |
| | f) Pentan, 2,6-Lutidin, $-20^{\circ}C$ | 77b |
| | g) Pentan, Pyridin, $-78^{\circ}C$ | 77c |
| | h) $CCl_4$, $P_2O_5$, $-70^{\circ}C$ | 77c |
| 4 |  | 27a,72 |
| 5 |  | 38 |

Methode 1, bei der Acyltriazine zu Triflaten zersetzt werden, schied aus, da einmal die Synthese der Ausgangsverbindungen über mehrere Stufen als zu aufwendig und zugleich problematisch erachtet wurde. Hinzu kam, daß auf diesem Wege bisher nur in α - und ß - Stellung vollständig substituierte Triflate hergestellt worden waren.
Bei Methode 2 wäre der Einsatz von 1,3-Diinen notwendig gewesen. Sieht man einmal davon ab, daß sie sich nur in ungenügenden Ausbeuten synthetisieren lassen und auch dann nur kurzfristig haltbar sind, gibt es noch weitere Gründe, die gegen diesen Syntheseweg sprechen. Denkt man beispielsweise an die hohen Verluste bei der Darstellung von Vinyltriflaten aus Alkinen, muß man bei den instabileren, konjugierten Diinen eine noch höhere Polymerisationsrate erwarten. Ferner steht ein 1,3-Diin in seiner protonierten Form mit einem kumulierten Trienylkation, einem gleichermaßen polymerisationsverdächtigen System, in Mesomerie. Genausowenig kann man von vorne herein von einer überwiegenden 1,2 - Addition der Säure ausgehen. Ein einmal in der gewünschten Weise gebildetes Triflat kann in diesem stark sauren Milieu weitere Reaktionen an der zweiten Dreifachbindung eingehen und / oder polymerisieren.
Da auch Methode 5 aus bereits früher erwähnten Gründen nicht als die günstigste eingestuft worden war, wurde der Schwerpunkt bei der Synthese der Alkeninyltriflate 34 zunächst auf Methode 3 gelegt, ein weiteres Standardverfahren zur Einführung der Triflatgruppe.

α) Das System Alkinon / Säureanhydrid / Carbonat

In dieser Versuchsreihe wurde hauptsächlich das Acetylenketon 67a, aber auch 67c eingesetzt. In einer typischen Versuchsdurchführung wird ein Überschuß an trockenem Natriumcarbonat in einem Kolben eingewogen. Es wird getrocknetes $CH_2Cl_2$ zugegeben und die Apparatur unter einen schwachen $N_2$ - Strom gesetzt. Nun erfolgt die Zugabe der berechneten Menge an $Tf_2O$ 71, zuvor frisch destilliert, mittels einer Glasspritze. Zur Homogenisierung und um eventuell noch vorhandene Säurespuren zu neutralisieren wird das Gemisch ca. 10 Minuten intensiv gerührt. Nach Kühlung in einem Eisbad erfolgt das langsame Zutropfen des Alkinons, gleichfalls in $CH_2Cl_2$ verdünnt. Bereits gegen Ende des Zutropfens oder kurz danach färbt sich das zunächst farblose Reaktionsgemisch blaßviolett. Dieser Farbumschlag wird allgemein als Hinweis für eine Triflatbildung angesehen. Mit fortschreitender Reaktionsdauer vertieft sich der Farbton und geht letztendlich in eine dunkelbraune bis schwarze Farbe über. In diesem Pilotversuch betrug die Reaktionsdauer zwei Stunden. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend in einen Tiefkühlschrank gestellt und am nächsten Morgen aufgearbeitet. Dazu wurde das Carbonat mit einer Glasfritte abgesaugt und mehrmals mit Methylenchlorid gewaschen. Am Rotationsverdampfer wurde dann der Großteil des Lösungsmittels entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographiert (Kieselgel, $CH_2Cl_2$). Eine der so gewonnenen Fraktionen ergab starke Hinweise auf eine Triflatbildung. Ihr NMR - Spektrum wies ein Multiplett im

vinylischen Bereich auf und das IR - Spektrum zeigte neben der obligatorischen Dreifachbindungsbande noch eine Doppelbindungsbande und die für die Triflatgruppe charakteristischen Banden. Eine weitere Reinigung mit einer Kieselgel - Säule und PE 60/90 als Elutionsmittel brachte keine Verbesserung. Rückblickend kann man diesen Versuch vom Februar 1977 als die erstmalige Synthese von Octen-(1)-in-(3)-yl-(2)triflat 34a, wenn auch in geringen Mengen, betrachten.

Pentin-(3)-on-(2) 67c wurde in einem analogen Versuch umgesetzt. Bei ansonsten gleichem Vorgehen wurde PE 30/50 als Lösungsmittel benutzt und ein Kühlbad von -10°C gewählt, um die Polymerisation zurückzudrängen. Daneben wurde die Reaktionsdauer auf sechs Stunden verlängert, um einen besseren Umsatz zu erzielen. Um zeitlich bedingte Polymerisation zu vermeiden, wurde das Reaktionsgemisch sofort aufgearbeitet. Jedoch keine der erhaltenen Chromatographiefraktionen zeigte Anzeichen einer Triflatbildung. Auch die Rückkehr zu dem etwas polareren $CH_2Cl_2$ als Lösungsmittel brachte keinen Erfolg.

Die differierenden Ergebnisse dieser beiden Versuchsreihen führten mit dazu, daß diese Methode einstweilen zugunsten anderer Verfahren zurückgestellt wurde. Aufgrund zwischenzeitlich gesammelter Erfahrungen konnte dieses Verfahren später wesentlich verbessert werden. Der entscheidende Punkt dabei war, daß der Reaktionsumsatz durch Probenentnahme zeitlich verfolgt wurde. Die einzelnen Proben wurden dabei, ohne das Reaktionsgefäß zu öffnen, mit einer GC -

Spritze durch ein Septum aus dem Kolben entnommen und IR - spektroskopisch auf das Verschwinden der Carbonylbande hin untersucht. Die Versuche, die stets in $CH_2Cl_2$ aber bei verschiedenen Temperaturen, durchgeführt wurden, wurden, sobald die Carbonylbande im IR - Spektrum weitgehend verschwunden war, aufgearbeitet. Aber auch bei dieser Verfahrensweise enthält der Ansatz stets noch eine gewisse Menge Restketon. Variiert wurde auch das Verhältnis Alkinon / $Tf_2O$ im Bereich von 1,0 : 0,9 bis 1,0 : 2,0 sowie die Reihenfolge der Zugabe der Reaktanten. Folgendes Vorgehen hat sich dabei bewährt: Im Reaktionskolben werden das Alkinon und das Carbonat (reichlicher Überschuß,da heterogene Phase) in $CH_2Cl_2$ vorgelegt und das Anhydrid 71 (125 %) langsam zugetropft. So steht der frei werdenden Säure stets ein Überschuß an Base gegenüber. Weiterhin ist es hier möglich, über die Menge des Anhydrids während des laufenden Versuchs frei zu entscheiden. Ein Kühlbad von $0^oC$ wird nur während der Anhydridzugabe verwendet, um die frei werdende Reaktionswärme zu kompensieren. Eine Kühlung bei Temperaturen wesentlich unter $0^oC$ bringt keine Vorteile; hier kann es passieren, daß die Reaktion erst beim Auftauen anspringt und dabei in kurzer Zeit zu große Mengen des reaktiven Anhydrids umgesetzt werden. Die Reaktionsdauer liegt je nach Ansatzgröße und Temperatur zwischen einer halben bis ca. zwei Stunden. Die Ausbeuten schwanken zwischen 20 - 30 %. Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches stehen zwei Methoden zur Wahl: die wäßrige und die nichtwäßrige Aufarbeitung. Bei ersterer schüttet man das Reaktionsgemisch in Eiswasser,

neutralisiert es rasch mit $NaHCO_3$ - Lösung und sättigt es mit NaCl - Lösung. Unmittelbar im Anschluß daran wird mehrfach mit Ether extrahiert und die Extrakte über $MgSO_4$ getrocknet. Im Falle der nichtwäßrigen Aufarbeitung wird eine Destillationsapparatur direkt auf den Reaktionskolben aufgesetzt, ohne daß Feuchtigkeit eindringen kann. Überschüssiges Anhydrid wird nun mit dem Lösungsmittel unter Anlegen eines leichten Vakuums abdestilliert. Der Rückstand wird bei Raumtemperatur unter guter Kühlung der Vorlage hochvakuumdestilliert, wobei das eingesetzte, niedriger siedende Keton mit etwas Triflat als Vorfraktion anfällt. Bei sorgfältiger Destillation unter Variation des angelegten Vakuums erhält man so fast reines Triflat. Während sich weniger reaktive Triflate wäßrig aufarbeiten lassen, führt dies bei empfindlicheren zu spürbaren Ausbeuteeinbußen, so daß hier ein nichtwäßriges Aufarbeiten ratsam ist. Die weitverbreitete Reinigung von Triflaten, d. h. ihre Abtrennung vom Ausgangsketon und Polymeren, mittels Säulenchromatographie (Kieselgel als Füllmaterial und PE als Elutionsmittel) hat sich bei den Alkeninyltriflaten 34 generell nicht bewährt. Die Abtrennung des Ketons gelingt zwar weitgehend; es entstehen jedoch während des Säulendurchgangs hauptsächlich auf Eliminierung zurückzuführende Zersetzungsprodukte des Triflats, die mit der Triflatfraktion anfallen, wie die begleitende GC - Untersuchung der einzelnen Fraktionen zeigt. Somit wird eine zusätzliche Reinigung nötig. Außerdem muß man mit Verlusten von bis zu

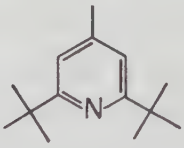
2/3 der eingesetzten Rohtriflatmenge rechnen. Bisher konnte kein ideales Trennmaterial für diese Säulenchromatographie gefunden werden, das bei Erhalt der Trennleistung von Kieselgel das eingesetzte Triflat nicht oder nur unwesentlich zersetzt. Neutrales $Al_2O_3$ bewährte sich noch weniger als Kieselgel, während Florisil, ein inerter organischer Träger, nicht die gewünschte Trennleistung brachte.
Im Falle des Octinons 67a erhält man nach diesem Verfahren kein reines Triflat, sondern stets ein Gemisch dreier Triflate, wie die K-GC / MS - und die NMR - Untersuchungen zeigen. Das gewünschte Triflat entsteht in einem Prozentsatz von 70 - 80 %. Eine Trennung der drei Komponenten ist nach herkömmlichen Methoden nicht möglich. Präparative GC ist nicht anwendbar, da bei Verwendung von gepackten, analytischen Säulen keine Auftrennung in drei separate Peaks mehr erfolgt. Man erhält lediglich einen Peak mit Schulter. Auf das Zustandekommen des Triflatgemischs im Falle des Octinons 67a wird später noch ausführlich eingegangen.

ß) Das System Alkinon / Anhydrid / Aminbase

Bereits im vorherigen Abschnitt wurde darauf hingewiesen, daß $Na_2CO_3$ in den in Frage kommenden organischen Lösungsmitteln als heterogene Phase vorliegt. Dies ist zweifellos ein Nachteil, da die Neutralisation der frei werdenden Säure nur an der Oberfläche des Festkörpers stattfinden kann. Durch Verwendung von Aminbasen läßt sich dieses Inhomogenitätsproblem leicht umgehen. Die Aufarbeitung der Reak-

tionsansätze bereitet hier jedoch mehr Schwierigkeiten, da die Restmenge an Amin nicht wie die Carbonate abgesaugt werden kann und eine wäßrige Beseitigung notwendig macht. Letzteres kann aber gerade bei empfindlichen Triflaten zu Ausbeuteverlusten führen. Dennoch nehmen tertiäre Amine als Puffer bei Triflatsynthesen im Vergleich zu Carbonaten eine ebenbürtige Stellung ein. Die am häufigsten verwendeten Amine sind Triethylamin, Pyridin und 2,6-Lutidin. In der Literatur sind zwei verschiedene Verfahrensweisen bei der Triflatherstellung beschrieben. Bei der einen werden das Keton und die Base, in Lösungsmittel verdünnt, im Kolben vorgelegt und auf ca. -20°C gekühlt. Dann wird das Anhydrid 71 langsam zugegeben. Bei der anderen werden Base und Anhydrid im Lösungsmittel vorgelegt, ebenfalls gekühlt und anschließend das umzusetzende Keton zugegeben. Beide Verfahren wurden benutzt. Es wurde dabei jeweils unter einer $N_2$ - Atmosphäre gearbeitet. Nach letzterem wurde unter Eiskühlung in $CH_2Cl_2$ zunächst das gelbe Komplexsalz aus Pyridin und Trifluormethansulfonsäureanhydrid gebildet. Unter intensivem Rühren erfolgte dann das langsame Zutropfen des Ketons 67a, in $CH_2Cl_2$ verdünnt. Erst nach Entfernen des Kühlbads konnte eine Farbvertiefung, die eine Umsetzung andeutete, beobachtet werden. Am nächsten Morgen wurde der Reaktionsansatz untersucht. Beim alternativen Vorgehen wurde das Anhydrid erst nach vorherigem Kühlen des Reaktionsgefäßes auf -60°C zugegeben. Hier erfolgte analog eine Braunfärbung, aber erst beim Auftauen im Tiefkühlschrank

bei ca. -20°C. In beiden Fällen konnte kein Triflat gefunden werden. Bei wäßriger Aufarbeitung konnte neben einem sehr hohen Polymerenanteil nur Ausgangsketon festgestellt werden. Die Frage, ob die Base in ungewünschter Weise mit dem Alkinon reagiert oder ob bereits gebildetes Triflat unter Baseneinwirkung während der Reaktionsdauer zum Diin eliminiert wird und dann polymerisiert, soll erst in einem späteren Abschnitt diskutiert werden. In weiterführenden Versuchen wurden zusätzlich Basen unterschiedlicher Basenstärke und verschiedener sterischer Anforderungen zur Anwendung gebracht und nach den bei der Carbonat - Methode gemachten Erfahrungen die Reaktionsdauer variiert. Im einzelnen wurden noch folgende Amine eingesetzt: Triethylamin, Tributylamin, 2,6-Lutidin, Dicyclohexylethylamin und 2,6-Di-t.-butyl-4-methylpyridin 74. Ihre $pK_b$ - Werte sind in Ta-



74

belle 12 angegeben. Sowohl die Verwendung stärkerer Basen (Triethylamin, 2,6-Lutidin) als auch die stärkerer, aber sterisch anspruchsvoller Basen (Tributylamin, Dicyclohexylethylamin) brachte nicht den gewünschten Erfolg. Erst der Einsatz von 2,6-Di-t.-butyl-4-methylpyridin 74, einer im Handel erhältlichen sterisch sehr stark gehinderten und

Tabelle 12: $pK_b$ - Werte wichtiger teriärer Aminbasen

| Base | $pK_b$ - Werte (Quelle) | |
|---|---|---|
| | wäßr. Lsg., 25°C | 50% EtOH/$H_2O$ 25°C |
| Triethylamin | 3,29 - 3,45 (84b) | 3,97 (86b) |
| Tributylamin | 4,07 (84b) | 4,73 (86b) |
| Dicyclohexylethylamin | 3,20 (86c) a) | |
| Pyridin | 8,83 (85b) 8,77 (86a) | 9,62 (85a,c) |
| 2-Methyl " | 8,03 (85b) 8,04 (86a) | 8,95 (85a,c) |
| 2-t.-Butyl " | 8,24 (85b) | 9,32 (85a,c) |
| 2,6-Dimethyl " | 7,25 (85b) 7,38 (86a) | 8,23 (85a,c) |
| 2,4,6-Trimethyl " | 6,57 (84a) 6,55 (86a) | |
| 2-t.-Butyl-6-methyl " | | 8,48 (85c) |
| 2-t.-Butyl-6-ethyl " | | 8,64 (85c) |
| 2-t.-Butyl-6-isopropyl " | | 8,87 (85c) |
| 2,6-Di-t.-butyl " | | 10,42 (85c) 10,44 (85d) |
| 2,4,6-Tri-t.-butyl " | | 9,98 (85d) |
| 2,6-Di-t.-butyl-4-methyl " | | 9,59 (85d) |

a) keine Meßbedingungen angegeben

schwachen Aminbase [85d] machte es möglich, die Alkeninyl-triflate 34 in hohen Ausbeuten zu synthetisieren. Dies

macht deutlich, daß nicht in erster Linie die Basenstärke das entscheidende Kriterium sein kann, da das etwa gleich basische 2,6-Lutidin und das wesentlich basischere Triethylamin nicht zum angestrebten Ziel führten. Von Bedeutung ist vielmehr der spezielle Effekt der dem Stickstoffatom unmittelbar benachbarten t.-Butylgruppen, worauf später noch genauer eingegangen wird.

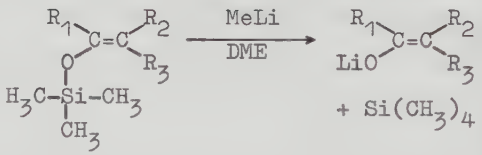
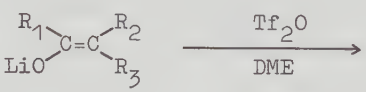
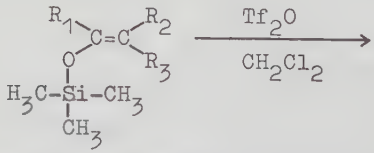
Von den verschiedenen Verfahrensweisen hat sich folgende besonders bewährt. Im Reaktionsgefäß wird die Pyridinbase 74 (125%) in $CH_2Cl_2$ (80-100 ml/0,01 Mol Base) vorgelegt. Nach Herstellen einer $N_2$ - Atmosphäre wird mit einer Spritze das Anhydrid 71 (125-150%) hinzugegeben. In die klare Lösung tropft man nun das Alkinon 67 (100%), ebenfalls in $CH_2Cl_2$ verdünnt. Der Reaktionsverlauf läßt sich hier wie bei der Carbonat - Methode gut durch IR - Spektroskopie und GC - Untersuchungen, beides in Hinblick auf die Abnahme des Ketons, verfolgen. Sobald sich das eingesetzte Keton nahezu vollständig umgesetzt hat, wird die Reaktion abgebrochen. Die Reaktionszeit beträgt je nach dem verwendeten Keton zwischen 4 und 30 Stunden. Der Fortgang der Reaktion deutet sich auch durch Ausfallen des gebildeten Pyridiniumtriflats bei Überschreiten des Löslichkeitsproduktes an sowie durch Farbintensivierung. Die Polymerisationsrate ist bei diesem Verfahren, das sich sicher auch auf andere Ketone übertragen läßt, im Vergleich zu allen andern Methoden gering. Nach Entfernen des Pyridiniumsalzes werden die Alkeninyltriflate 34 durch Hochvakuumdestillation bei Raumtemperatur gewonnen. Die weniger reaktiven

Triflate können wahlweise durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule mit PE 30/50 als Elutionsmittel erhalten werden. Die Ausbeuten liegen zwischen 70 - 80 % der Theorie!

c) Umsetzungen von Alkeninyltrimethylsilylethern zu Triflaten

Neben Ketonen und Alkinen stellen Trimethylsilylenolether mögliche Ausgangsverbindungen zur Synthese von Vinyltriflaten dar (Übersicht 2). Daß sie nicht ganz die Bedeutung

Übersicht 2: Darstellung von Vinyltriflaten

| Methode | Veresterungsreaktion | Literatur |
|---|---|---|
| vorgelagerte Reaktion 1a,2a: |  | 67<br>88 |
| 1b |  | 89 |
| 2b | | 81b |
| 3 |  | 87a |

von Ketonen und Alkinen erreichen hat mehrere Gründe. So sind in einigen Fällen diese silylierten Enoläther instabiler als die Ketone, aus denen sie hergestellt wurden. Zudem bedeutet ihre Synthese einen zusätzlichen Aufwand,so

daß sie oft nur eingesetzt werden, wenn die Triflatdarstellung aus den Ketonen nicht den gewünschten Erfolg bringt. Bewährt hat sich der Einsatz von Trimethylsilylenolethern bei der Synthese von Triflaten aus Aldehyden und in Fällen, in denen ein Gemisch von Vinyltriflaten mit isomerer Doppelbindung entstehen würde, wohingegen bei der festgelegten Enol - Struktur das gewünschte Produkt entsteht.[87] Auf die Synthese der Trimethylsilylenolether, speziell der Alken-(1)-in-(3)-yl-(2)trimethylsilylether 63, wurde bereits früher eingegangen.

Bei Methode 1 wird das Spaltungsreagenz Methyllithium unter $N_2$ - Atmosphäre vorgelegt und zunächst ein Lösungsmittelaustausch von Diethylether zu Dimethoxyethan (DME = Glyme) durchgeführt. Dies soll die Bildung von ß - Ketosulfonen, die bereits früher als mögliche, unerwünschte Nebenreaktion angeführt wurde, zurückdrängen.[89] Die durch den Zusatz von wenig $Ph_3CH$ als Indikator dunkelrot gewordene Lösung wird auf -60°C gekühlt und der Silylenolether, ebenfalls in Glyme gelöst, zugetropft. Danach läßt man zur Vervollständigung der Reaktion auf -30°C auftauen. Nach erneutem Kühlen auf -75°C wird das Anhydrid 71 zugegeben. Man läßt über Nacht die Reaktionsmischung auftauen und arbeitet wäßrig auf. Wendet man das unabhängig von CLARKE und BERGMAN [81b] entwickelte Verfahren 2 an, wird der Enolether in DME vorgelegt und unter einer $N_2$ - Atmosphäre mit Methyllithium in Diethylether bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Zu diesem Reaktionsgemisch gibt man dann das Triflatisierungsreagenz, hier Trifluor-

methansulfonsäureimidazolid (TFSI). Nach relativ kurzer Reaktionsdauer wird wäßrig aufgearbeitet.
Die dritte genannte Methode unterscheidet sich etwas von den beiden andern Verfahren, insofern als hier der Silylenolether ohne vorausgehende Spaltung mit Methyllithium direkt zur Reaktion gebracht wird. Er wird bei -15°C in das Triflatisierungsreagenz aus Anhydrid 71 und $Na_2CO_3$ in $CH_2Cl_2$ zugetropft. Nach der wäßrigen Aufarbeitung wird das Triflat durch Säulenchromatographie abgetrennt und durch Kurzwegdestillation isoliert.
Neben den oben angeführten Methoden, von denen besonders das Verfahren 1 intensiv untersucht wurde, wurden noch andere nicht in der Literatur beschriebene Synthesewege beschritten, von denen noch die Rede sein wird.
Zunächst wurde das Verfahren von CLARKE und BERGMAN [81b] nachvollzogen, da TFSI als schonendes Triflatisierungsreagenz bekannt ist. Es wurde als unwesentliche Abweichung davon während der Zugabe von TFSI eine Eiskühlung benutzt und die Aufarbeitung erfolgte nichtwäßrig. IR - und NMR - Spekroskopie zeigten, daß sich kein Triflat gebildet hatte, was auch GC - Untersuchungen bestätigten. Es wurden jedoch bedeutende Mengen an nicht umgesetztem TFSI festgestellt. Dies legte den Schluß nahe, daß Trifluormethansulfonsäureimidazolid 73 unter den obigen Bedingungen nicht reaktiv genug war, so daß daraufhin Methode 3 herangezogen wurde, bei der mit dem Trifluormethansulfonsäureanhydrid 71 das bei weitem reaktivere Reagenz zum Einsatz kommt. Hier konnten wie bei den früheren Versuchen mit dem System Alkinon /

Anhydrid / Carbonat kleinere Mengen Triflat 34a nachgewiesen werden. Nach diesen Erkenntnissen schien die Methode 1 gut geeignet. Bei den verwandten tiefen Temperaturen sollte sich der Silylenolether schonend spalten lassen und dann durch das reaktivere Anhydrid abgefangen werden. In der Tat konnte bei einer breit angelegten Versuchsserie nach diesem Verfahren in einem Fall Octeninyltriflat 34a in 5,5 % Ausbeute gewonnen werden. Das durch präparative Gaschromatographie gewonnene, reine und erstmals isomerenfreie Produkt konnte durch IR -, NMR - und GC / MS - Untersuchungen eindeutig als Octen-(1)-in-(3)-yl-(2)triflat 34a charakterisiert werden. Diese Ausbeute konnte nach dieser Methode weder reproduziert noch verbessert werden und gab Anlaß, diese Reaktion näher zu untersuchen. Als erstes wurde die Spaltung des Enolethers, der vermutlich geschwindigkeitsbestimmende, der eigentlichen Reaktion vorgelagerte Schritt, untersucht. Dazu wurde genau nach der Vorschrift von STANG und Mitarbeitern [89] vorgegangen und als interner Standard Ethylcyclohexan zugefügt. In Abhängigkeit von der Temperatur wurden dann durch ein Septum Proben entnommen und gaschromatographisch untersucht. Da man die Spaltung des Silylenolethers 68 in Gegenwart des metallorganischen Reagenzes wohl als irreversible Reaktion betrachten darf, hätte sich die Bildung des Li - Enolates durch Abnahme der Enolethermenge und Ausbildung des entsprechenden Acetylenketons 67a (bei der GC - Untersuchung) zeigen müssen. Bei der angegebenen Temperatur von -30°C war der Silylenolether jedoch nur unbedeutend gespalten.

Bei Verwendung des aggressiveren, da basischeren Butyllithiums lagen die Ergebnisse ganz analog. Da diese Ergebnisse nur für die Alkeninyltrimethylsilylether 63 hätten spezifisch sein können, wurde das Verfahren an einer in der Originalvorschrift verwendeten Verbindung, 2-Methylpropen-(1)-yltrimethylsilylether, überprüft. Die hier erzielten Ergebnisse standen in Übereinstimmung mit den vorher gemachten; eine wesentliche Spaltung trat erst bei ca. 0°C auf. Diese Ergebnisse wurden in der Folge an andern Systemen erhärtet. [90a] Als weiteres Indiz kann die Tatsache bewertet werden, daß die angegebenen Ausbeuten nicht einmal annähernd reproduziert werden konnten. [90b] Man muß daher annehmen, daß sich die Silylenolether mit dem Anhydrid ohne wesentliche vorausgehende Spaltung umsetzen. Das Naheliegende, nämlich das Reaktionsgemisch aus Enolether und MeLi bis zur Spaltung bei ca. 0°C auftauen zu lassen und dann mit Anhydrid das Enolat abzufangen, ließ sich im Fall der Alkeninyltrimethylsilylether 63 nicht realisieren, da sich unter den gegebenen Bedingungen die " Enolatlösung " rasch dunkelrot färbte und zusehends polymerisierte, brachte jedoch bei andern Systemen mehr Erfolg [90a]. Diese Untersuchungen waren Ausgangspunkt für weitere Studien zur Triflatbildung aus anders hergestellten Enolatlösungen, worüber im nächsten Abschnitt berichtet wird.

Da die Etherspaltung nicht als undedingt notwendige, vorgelagerte Reaktion erkannt worden war, wurde auch versucht, die Silylenolether direkt mit dem Anhydrid 71, in Gegenwart

von Pyridin als Puffer in homogener Phase, umzusetzen. Dazu wurde der Octeninyltrimethylsilylether 68 mit Pyridin und Ethylcyclohexan als innerer Standard in $CH_2Cl_2$ vorgelegt und vor der Anhydridzugabe auf ca. -70°C abgekühlt. Während der Versuchsdauer wurde das Reaktionsgefäß unter einer $N_2$ - Atmosphäre gehalten. Die begleitende GC - Untersuchung zeitigte keine grundsätzlich neuen Ergebnisse. Nach Abbruch des Versuchs war zwar kein Enolether mehr vorhanden, aber auch kein Triflat entstanden. Dies deckt sich mit den Erfahrungen, die bei der analogen Umsetzung der Ketone gemacht worden waren. Auch $Na_2CO_3$ als Base brachte hier nicht den gewünschten Erfolg.
Weitere Studien zielten darauf ab, sich die speziellen Eigenschaften von Fluoriden bei der Spaltung von Silylethern zunutze zu machen: einmal die hohe Reaktivität des Fluoridanions in aprotischen Lösungsmitteln [91], zum andern die hohe Bindungsenergie der Si-F - Bindung (541 kJ/Mol) [92]. Als Fluoride wurden KF und Benzyltrimethylammoniumfluorid eingesetzt. Jedem Einzelversuch ging selbstverständlich eine Trocknung der hygroskopischen Fluoride voraus. In einem typischen Ansatz wird das Fluorid im Kolben eingewogen. Es wird nun nach und nach ein Hochvakuum angelegt und der Kolben auf 100° - 150°C erhitzt. In einem Fall ging eine azeotrope Entfernung von Wasser mit Toluol als Schlepper voraus. Nach zwei bis drei Stunden läßt man den Kolben abkühlen und stellt in ihm eine $N_2$ - Schutzgasatmosphäre her. Die Apparatur ist dabei so konzipiert, daß auch alle weiteren Manipulationen durchgeführt werden kön-

nen, ohne daß die Reaktionslösung mit der Außenatmosphäre in Kontakt kommt. Nach Zufügen von frisch destilliertem Glyme wird auf ca. -70°C gekühlt und in diesem Fall Nonafluorbutansulfonsäurefluorid zugetropft. Das Säurefluorid soll hier den Effekt des KF steigern. Zur Homogenisierung wird noch eine Stunde gerührt und dann der Silylenolether 68 zugetropft. Erst beim Auftauen auf ca. -40°C tritt eine leichte Braunfärbung auf, es wurde jedoch kein Nonaflat gefunden. Der Effekt des Enolat - Gegenions erklärt sich bis zu einem gewissen Grad aus der Tatsache, daß für den Sauerstoff als das elektronegativere Atom die besseren Chancen bestehen, alkyliert zu werden, wenn das Enolat - Anion ziemlich frei vorliegt. Es ist bekannt, daß die Assoziation zwischen dem Kation und dem ambidenten Anion um so stärker ist, je kleiner das Kation ist. [93] O - Alkylierung ist demzufolge bei großen Kationen wie $K^{\oplus}$ und dem Benzyltrimethylammoniumion im Vergleich zu dem kleinen Li - Kation stark begünstigt. Der Übergang vom Li - Kation zu größeren Kationen führt ferner zu einer starken Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. [94] Über weitere Faktoren, die bei der Alkylierung von Enolaten eine Rolle spielen, geben LE NOBLE [95] und JACKMAN und LANGE [96] einen umfassenden Überblick. Nach den positiven Erfahrungen von KUWAJIMA und NAKAMURA [97] mit Benzyltrimethylammoniumfluorid lag es nahe, auch dieses Reagenz zu testen. Im Anschluß an die bereits geschilderten Vorbereitungen wurde das Reaktionsgefäß nur auf -30°C gekühlt, dann der Silylenolether zugefügt und seine Spaltung durch begleitende GC - Unter-

suchungen mit internem Standard verfolgt. Im Gegensatz zu Methyllithium war hier die Spaltung erwartungsgemäß bereits bei -15°C vollständig. Das durch die Gaschromatographie angezeigte Keton wurde als zusätzliches Indiz hierfür gewertet, bedeutet jedoch nicht zwangsläufig, daß im Reaktionsgefäß nur Keton und kein Enolat mehr vorliegt. Die Reaktionslösung wurde rasch auf -80°C abgekühlt und Anhydrid zugegeben. Obwohl das Verfahren in der Folge noch verschiedentlich modifiziert wurde, konnte kein Triflat erhalten werden.

Dies zeigt, daß sich die Verfahren zur Alkylierung von Enolaten nicht ohne weiteres auf die Übertragung einer Triflatgruppe auf ein Enolat anwenden lassen, zumindest nicht auf α - Alkinylenolate. Dies ist insofern doch erstaunlich, als die Silylenolether ja über ein Enolat, in diesem Fall höchstwahrscheinlich zinnkomplexiert, synthetisiert wurden.

d) Umsetzungen von α - Alkinylenolaten zu Triflaten

Dieses Verfahren zur Triflatbildung aus Enolaten, die aus den entsprechenden Ketonen hergestellt werden, gehört zu den seltener angewandten Synthesemethoden. Es wurde 1973 von SUBRAMANIAN, BENTZ und HANACK [98] eingeführt. Es leistet jedoch gute Dienste, wenn schwer enolisierbare Ketone [99] zu Triflaten umgesetzt werden sollen oder bei bicyclischen Systemen auf einem andern Syntheseweg Gerüstumlagerungen stattfinden [100] (Übersicht 3).

Übersicht 3: Darstellung von Vinyltriflaten

| Methode | Veresterungsreaktion | Literatur |
|---|---|---|
| vorgelagerte Enolat - Bildung: | $R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{CHR_2} \xrightarrow{DME} \underset{KO}{\overset{R_1}{\diagdown}}C=CHR_2$ + $K^{\oplus}\,\bar{B}^{\ominus}$ + HB; $K^{\oplus}$ = Kation, $\bar{B}^{\ominus}$ = Basenanion | 101 (Übersicht über Basen) 102 (KH) |
| 1 | $\underset{KO}{\overset{R_1}{\diagdown}}C=CHR_2 \xrightarrow[DME]{NFSF} \underset{NfO}{\overset{R_1}{\diagdown}}C=CHR_2$ | 98 100a |
| 2 | $\underset{KO}{\overset{R_1}{\diagdown}}C=CHR_2 \xrightarrow[THF\ bzw.\ DME]{TFSI} \underset{TfO}{\overset{R_1}{\diagdown}}C=CHR_2$ | 99a,b 100a,b |

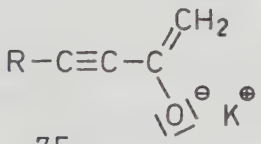
Bei allen oben angeführten Verfahren geht der eigentlichen Umsetzung der Enolisierungsschritt voraus. In Abhängigkeit

von der Reaktivität der eingesetzten Ketone nimmt man NaH oder das wirksamere KH (oder eine der andern in Literaturstelle 101 angegebenen Basen) zur Abstraktion des α - Wasserstoffatoms. Beide Hydride sind als Dispersion in Mineralöl im Handel, das durch ein geeigneteres Reaktionsmedium ersetzt werden muß. Es kommen dafür THF oder DME in Frage. Zu dieser Dispersion gibt man bei Raumtemperatur oder leichter Kühlung eine Lösung des Ketons. Die einsetzende Wasserstoffentwicklung zeigt die Umsetzung an. Danach erfolgt nach vorausgehender Kühlung die Zugabe des Veresterungsreagenzes, hier Nonafluorbutansulfonsäurefluorid (NFSF) oder Trifluormethansulfonsäureimidazolid (TFSI). Geeignet wären eventuell auch die entsprechenden Säurechloride oder - anhydride. Alle Operationen müssen natürlich unter einer $N_2$ - Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden.

Die von C.A.BROWN berichteten guten Eigenschaften von Kaliumhydrid [102] - hohe Reaktivität bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen und weitgehendes Ausbleiben von Nebenreaktionen - sowie der gebildeten K - Enolate legten die Verwendung dieser Hydridbase nahe. Eingesetzt wurden die Alkinone 67a und 67c. Zu der Hydriddispersion in THF bzw. Ether wurde bei Raumtemperatur das jeweilige Keton, ebenfalls verdünnt, zugegeben. Es setzte eine Wasserstoffentwicklung ein und die anfangs gelbe Reaktionslösung wurde zusehends tiefrot. Es wurde rasch auf ca. -70°C gekühlt und TFSI, gelöst in THF bzw. Ether, zugetropft. Nach Auftauen über Nacht wurde das Reaktionsgemisch nichtwäßrig

aufgearbeitet und untersucht. Wie die IR - und NMR - Spektren ergaben, hatte sich nicht das gewünschte Triflat gebildet; es waren jedoch noch Ausgangsketon und nicht umgesetztes Säureimidazolid 73 vorhanden. Als Erklärung wurden zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen. Unter den Reaktionsbedingungen war das zunächst gebildete Enolat bereits in zu starkem Maße polymerisiert oder / und das Triflatisierungsreagenz war nicht reaktiv genug. Als Konsequenz daraus wurden die Umsetzungen der Ketone bei tieferen Temperaturen durchgeführt sowie das reaktivere Anhydrid 71 eingesetzt. Auch bei -10°C entstand nach kurzer Zeit eine dunkelrote Reaktionslösung, die auf -70°C heruntergekühlt und mit Anhydrid versetzt wurde. Die Tatsache, daß auch in diesem Fall kein Triflat aufgefunden wurde, legte es nahe, daß die Bildung des Enolates der eigentlich kritische Schritt ist. Um dies weiter zu überprüfen, wurde versucht,die Enolatlösung mit CTMS abzufangen, da die entsprechenden Silylenolether bereits ohne größere Schwierigkeiten und in guter Ausbeute hatten synthetisiert und als durchaus stabile Verbindungen charakterisiert werden können. Die Reaktionen wurden bei -40°C durchgeführt. In einem Fall wurde zur Hydriddispersion Chlortrimethylsilan zugegeben und im Anschluß daran erst das Keton. Dadurch sollte bewirkt werden, daß das entstandene Enolat sofort zum Enolether abreagiert. Beim alternativen Vorgehen sollte geklärt werden, ob bei den tiefen Temperaturen die Enolatlösung so stabil ist, daß sie durch ein später hinzu-

gefügtes Reagenz abgefangen werden kann. Bei ersterer Verfahrensweise wurde nur Keton wiedergefunden, im zweiten Fall deuteten zusätzliche vinylische Signale im NMR - Spektrum an, daß geringe Mengen an Silylenolether entstanden waren. In Parallelversuchen konnte das ähnliche Reaktionsverhalten zwischen NaH und Alkinon gezeigt werden. Nur mit dem Unterschied, daß bei dem weniger reaktiven NaH die Umsetzung erst bei Raumtemperatur ablief.
Nach Abschluß dieser Versuchsreihe konnte somit festgestellt werden,daß Enolate der allgemeinen Struktur 75



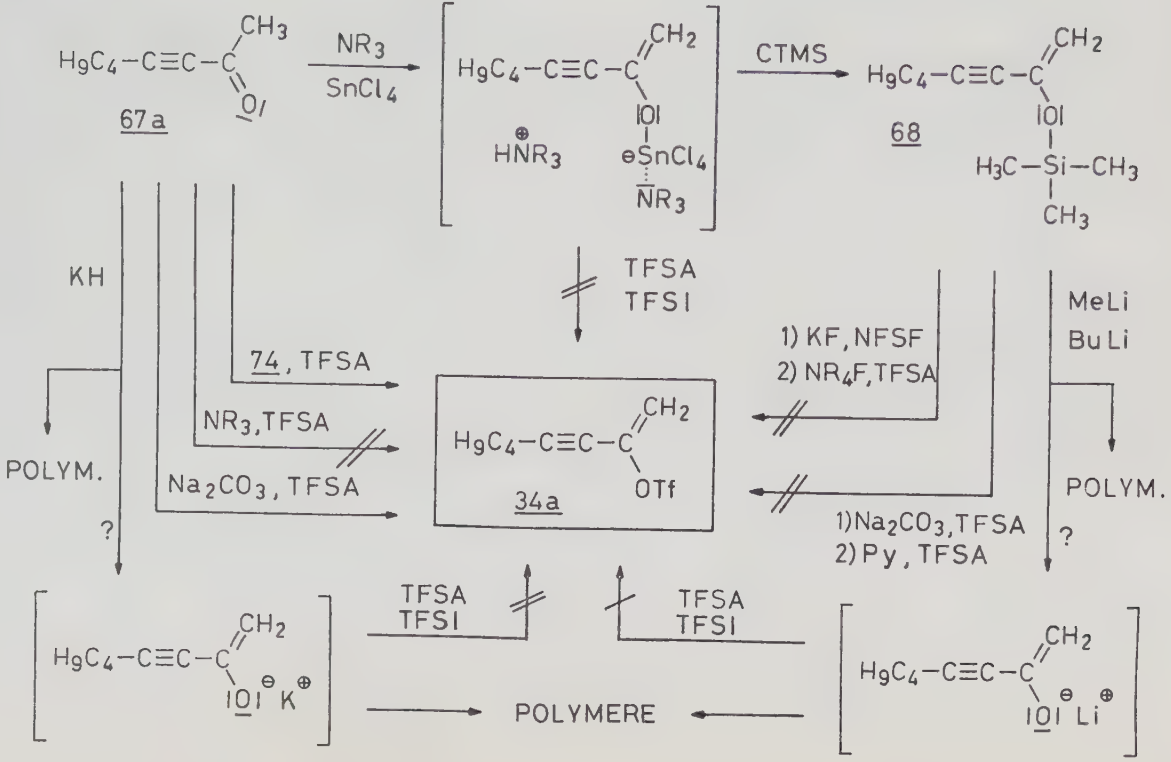
75

sehr instabil sind, hohe Polymerisationstendenz zeigen und nicht mit den eingesetzten Reagenzien abgefangen werden können.
Trotz dieser wenig ermutigenden Befunde wurde zur Abrundung der Triflatisierungsreaktionen von Enolaten noch eine abschließende Versuchsreihe durchgeführt. Bei der bereits beschriebenen Synthese der Trimethylsilylenolether 63 war ein Komplex aus Acetylenketon und $SnCl_4$ angenommen worden. Obwohl keine eingehenderen Untersuchungen über die Bindungsverhältnisse zwischen O - und Sn - Atom angestellt wurden, muß das postulierte Sn - Enolat bei Raumtemperatur so stabil sein, daß es sich ohne weiteres mit Chlortrimethylsilan

abfangen läßt. $SnCl_4$ kann, wie in der Literatur bekannt ist [103], als Elektronenakzeptor reagieren und verhält sich dementsprechend gegenüber vielen organischen Lösungsmitteln und Substanzen als Lewissäure, sofern die betreffenden Verbindungen freie Elektronenpaare aufweisen. Dies trifft hauptsächlich für O -, N - und S - haltige Moleküle zu. Sn(IV) - Komplexe mit gesättigten und ungesättigten aromatischen Ketonen [103] sind ebenso beschrieben wie Trialkylstannylenolether [104]. Bei einem ansonsten gleichen Vorgehen wie bei der Silylenolethersynthese wurde deshalb versucht, das intermediäre Zinnenolat mit einem Triflatisierungsreagenz abzufangen. Zum Einsatz kamen dabei Trifluormethansulfonsäureimidazolid und - anhydrid. Wegen der gegenüber Chlortrimethylsilan höheren Reaktivität wurde die Enolatlösung während der Reagenzzugabe jeweils auf $0^\circ$, $-10^\circ$ bzw. $-20^\circ C$ gekühlt. Obwohl sich in keinem der durchgeführten Versuche Hinweise auf eine Triflatbildung ergaben, besteht durchaus die Möglichkeit, bei einer eindeutigen Klärung des Reaktionsmechanismus der Silylenoletherbildung, die Bedingungen so zu optimieren, daß sich die entsprechenden Triflate erhalten lassen.

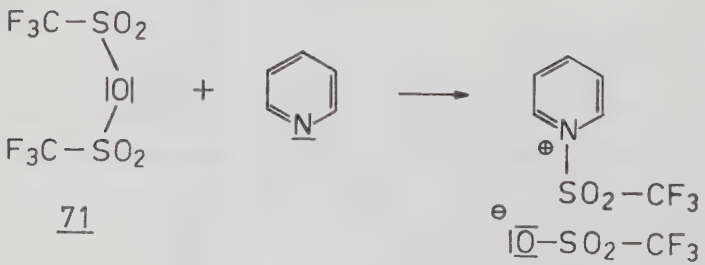
Zum Abschluß des Kapitels " Darstellung der Triflate " sollen die wichtigsten Syntheseversuche am Beispiel des Octen-(1)-in-(3)-yl-(2)triflats 34a in einer Übersicht zusammenfassend dargestellt werden (Schema 8).

Schema 8: Syntheseversuche am Beispiel des Octen-(1)-in-(3)-yl-(2)triflats 34a



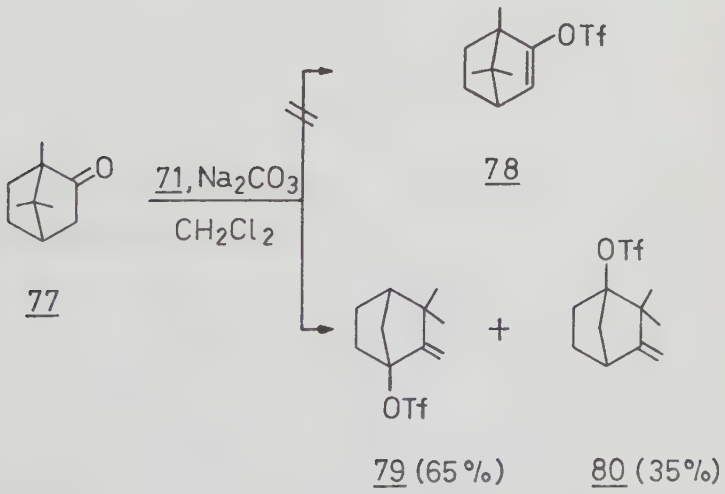
## V DER MECHANISMUS DER BILDUNG DER ALKENINYLTRIFLATE

Gezielte Studien zum Reaktionsmechanismus, nach dem Triflatsynthesen verlaufen, sind bisher nicht angestellt worden. Aufgrund der zum Teil sehr unterschiedlichen Verfahren und der Vielzahl der in der Literatur beschriebenen, strukturell voneinander abweichenden Triflaten ist es wohl auch nicht zulässig, einen einzigen Mechanismus anzunehmen. Unumstritten dürfte wohl nur die Umsetzung von Alkinen mit Trifluormethansulfonsäure (TFS) zu den entsprechenden Vinyltriflaten sein, die nach einem $Ad_E$ - Mechanismus abläuft. Daß der Reaktionsablauf bei der Bildung von Triflaten bisher so wenig untersucht ist, hängt vermutlich mit der Tatsache zusammen, daß sich die Mehrzahl der Triflate nach einer der in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Standardmethoden darstellen läßt. Sind jedoch die Ausbeuten nach einem Verfahren sehr gering oder ist man gar an die Anwendungsgrenze einer Triflatisierungsmethode gestoßen, werden Überlegungen zum vermutlichen Reaktionsablauf sinnvoll. Zu den allgemein anerkannten Vorstellun-



71 76

gen, die man sich über den Triflatisierungsmechanismus macht, zählt z. B. die Bildung des Pyridiniumsalzes 76 bei der Umsetzung von Pyridin mit TFSA 71. Das Pyridiniumsalz 76 dient in ähnlicher Weise wie TFSI 73 als Überträger des Trifluorsulfonylkations $F_3C-SO_2^{\oplus}$ auf den Ketonsauerstoff. Ein Reaktionsmechanismus wird auch von HANACK, MARTINEZ u. a. [100b] bei der Synthese von bicyclischen Triflaten, die in manchen Fällen unter Gerüstumlagerungen verlaufen, diskutiert. So entsteht bei der Umsetzung von Campher 77 mit Anhydrid 71 und $Na_2CO_3$ in $CH_2Cl_2$ nicht das zu erwartende Triflat 78, sondern ein Gemisch der isomeren Camphenyltriflate 79 und 80.



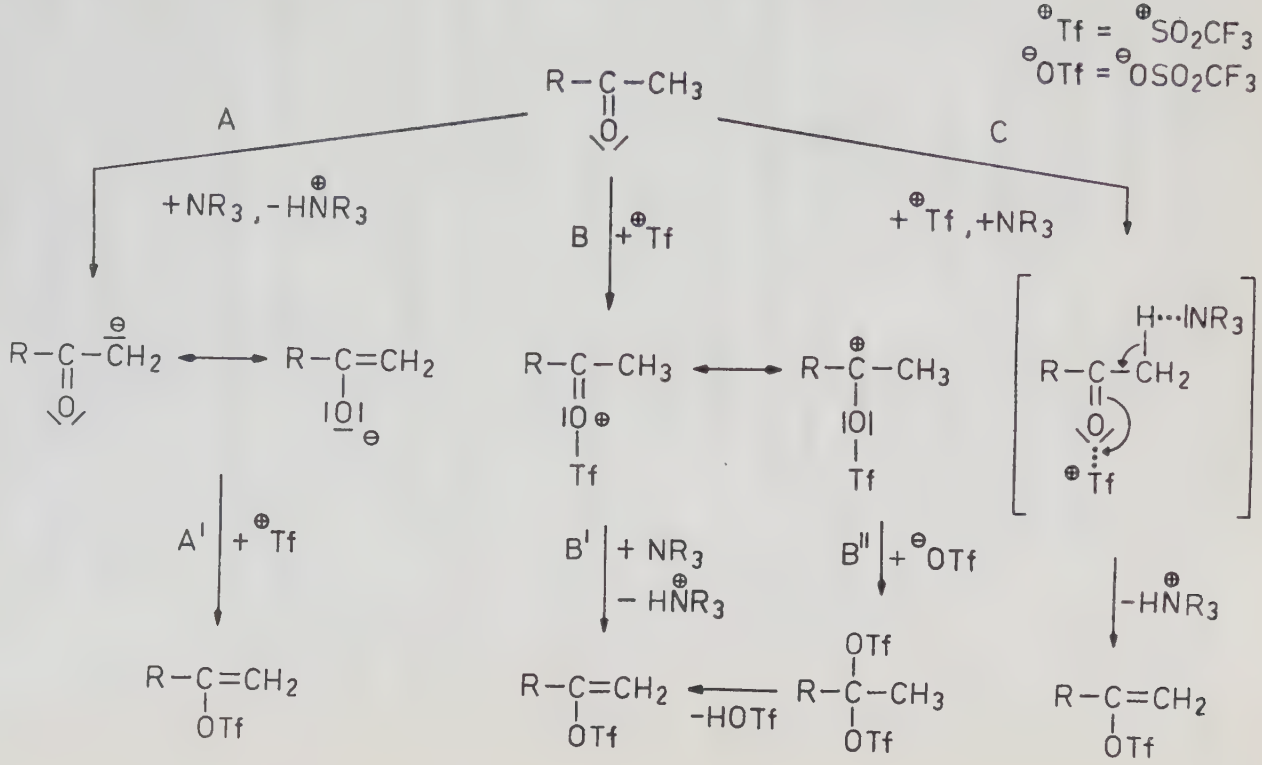

Bei der Darstellung der Alkeninyltriflate 34, einer der Aufgaben dieser Arbeit, war die Aufklärung des Reaktionsmecha-

nismus nur ein sekundäres Ziel. Die Auswertung der zahlreichen Einzelversuche, die dazu dienten, aus den verschiedenen bekannten und auch aus neuen Triflatisierungsreaktionen die optimale Methode herauszufinden, hat fast zwangsläufig eine Fülle von Daten erbracht, die geeignet sind, Rückschlüsse auf den Mechanismus zu ziehen. Die folgenden Überlegungen beziehen sich auf α - Alkinylvinyltriflate 34, können aber unter Umständen auch sinngemäß auf andere Vinyltriflate übertragen werden. Von den bereits früher angeführten, für das Gelingen einer Triflatsynthese als wesentlich erachteten Faktoren haben die folgenden einen direkten Einfluß auf den Reaktionsmechanismus:

- Lösungsmittel
- Triflatisierungsreagenz
- Base
- vorgelagerte Reaktionen.

Der Einfluß des Lösungsmittels ist im Vergleich zu den andern genannten Faktoren hier unbedeutend und wird im Folgenden nicht diskutiert. Bevor näher auf die Eigenschaften der eingesetzten tertiären Basen und Triflatisierungsreagenzien sowie auf mögliche vorgelagerte Reaktionen eingegangen wird, soll vorab erörtert werden, welcher Reaktionsschritt bezüglich des Substrats, hier ein Alkinon, der erste ist und welche Konsequenzen sich daraus ergeben (Schema 9). Bei Weg A erfolgt als erster Teilschritt die Reaktion der Base mit dem Substrat, das nach Abstraktion eines α - H - Atoms als Enolat, der sicher stabileren, mesomeren

Schema 9: Mögliche Initialschritte bei der Triflatsynthese

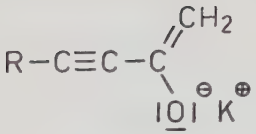


Grenzformel, vorliegt. Dieses Enolat wird dann von dem Triflatisierungsreagenz angegriffen (A'). Alternativ dazu kann auch zunächst der Angriff durch das Triflatisierungsmittel stattfinden (B). Das primär entstehende Oxoniumion stabilisiert sich dann unter Basenassistenz (B') über ein intermediäres Carbeniumion zum Vinyltriflat. Dieses intermediär gebildete Carbeniumion, das in Mesomerie zu dem Oxoniumion steht, kann aber auch das Triflatanion ($^{\ominus}$OTf) unter Bildung eines geminalen Ditriflats addieren (B''). Solche geminalen Ditriflate sind instabil und gehen unter Eliminierung eines Moleküls Trifluormethansulfonsäure (HOTf) spontan in die entsprechenden Vinyltriflate über. Ist keiner der beiden Reaktionschritte A oder B bevorzugt, kann man sich durchaus eine konzertierte Reaktion des Substrats mit Base und Triflatisierungsreagenz, womöglich über einen cyclischen Prozeß, vorstellen (C).

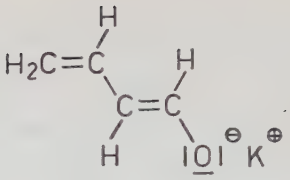
Verläuft die Reaktion nach Weg A, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Angriff der Base, woraus folgt, daß die Reaktion durch die Basenstärke gesteuert wird. Bei Weg B spielt die Reaktivität des Triflatisierungsreagenzes die entscheidende Rolle; die Base dient lediglich zur Neutralisierung des frei werdenden Protons. Weisen Base und Triflatisierungsmittel etwa die gleiche Reaktivität auf, ist Weg C der wahrscheinliche. Es ist jedoch auch möglich, die Reaktion so durchzuführen, daß zunächst das wirksame Reagenz aus Base und Triflatisierungsmittel gebildet wird, wie z. B. im Falle des Pyridiniumsalzes 76. Die treibende Kraft der Umsetzung ist hier die Rückführung des katio-

nischen Stickstoffs in den dreibindigen Zustand. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Elektronendichte am Sauerstoffatom des Ketons, leicht enolisierbare Ketone setzen sich demnach schneller zu den Triflaten um. Im Vergleich zu dem Pyridiniumsalz 76 ist das Trifluormethansulfonsäureimidazolid (TFSI), das in Substanz eingesetzt wird, das schonendere Reagenz. Hier liegt nämlich der Stickstoff im heteroaromatischen Ring bereits dreibindig vor. Ist der eigentlichen Reaktion eine andere vorgelagert, wie bei Weg A der Enolisierungsschritt, muß man zusätzlich die Stabilität der Zwischenstufe, hier des gebildeten Enolats,in Rechnung stellen. Besitzt dieses eine zu geringe Stabilität, ist eine gezielte Folgereaktion nicht mehr gegeben.

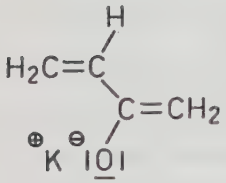
Aus den Versuchsergebnissen ergibt sich für den Mechanismus folgendes Bild: Da bei Verwendung von tertiären Aminen verschiedener Basenstärken (s. Tabelle 12) kein Triflat erhalten wurde, kann die Basizität nicht das entscheidende Kriterium sein. Die Entscheidung für oder gegen Reaktionsweg A ist jedoch unmittelbar mit der Frage der Stabilität des gebildeten Enolats verknüpft. Letztere war Gegenstand der Untersuchungen der Umsetzungen der Alkinone mit Hydridbasen sowie der Trimethylsilylenolether mit metallorganischen Verbindungen (MeLi, BuLi) bzw. Fluoriden (KF, Benzyltrimethylammoniumfluorid). Beide Versuchsreihen legen den Schluß nahe, daß Enolate der Struktur 75 eine sehr geringe Stabilität aufweisen. Dieser Befund steht in Analogie



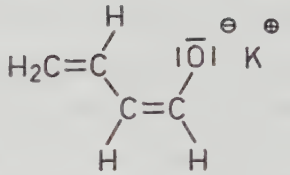
75



82



81



83

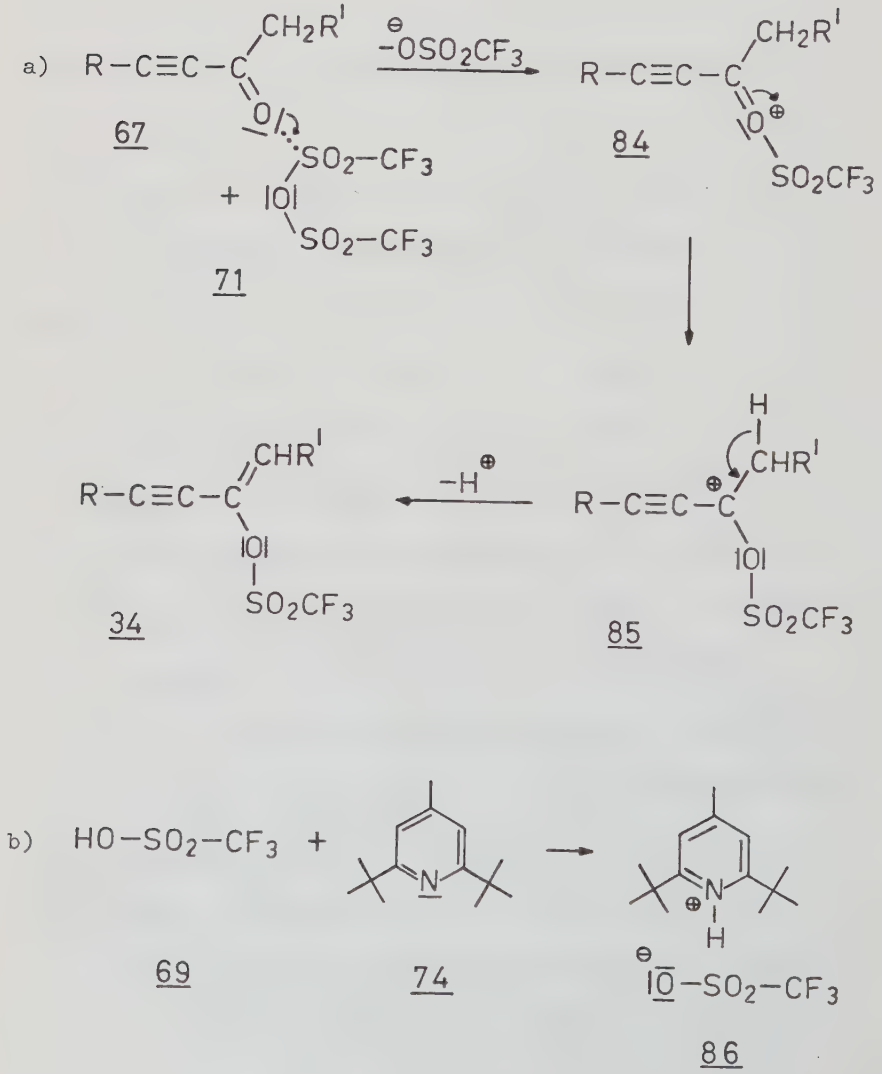
zu den Ergebnissen von C.A.BROWN [102b], der vergeblich versucht hat, ein Kaliumdienolat der Struktur 81 aus dem entsprechenden Keton durch Umsetzung mit KH zu erzeugen. Während ß,ß - dialkylierte, α,ß - ungesättigte Ketone wie z. B. Mesityloxid oder Pulegon das gewünschte Dienolat bilden, polymerisieren Verbindungen, die gegenüber einer Michael - Addition weniger gehindert sind, wie z. B. Carvon bereits wesentlich und Methylvinylketon und Ethylvinylketon vollständig. Seit längerem bekannt sind hingegen bicyclische Systeme, die das all - trans - Strukturelement 82 enthalten. [101] Von KLOOSTERZIEL und Mitarbeitern [105] sind auch die acyclischen Kaliumdienolate 82 (all - trans) und 83 (cis - trans) ausgehend von Crotonaldehyd bzw. 2,5-Dihydrofuran dargestellt worden. Beide Anionen lagern

nicht ineinander um, wenn man sie mehrere Monate bei Raumtemperatur hält.

Aufgrund der Instabilität von 75 scheitern deshalb alle Triflatsynthesen, bei denen der Angriff der Base (tertiäres Amin, $F^{\ominus}$, $H^{\ominus}$, $H_3C^{\ominus}$ oder $H_9C_4^{\ominus}$) auf das Substrat (Keton, Silylenolether) primär zum Anion 75 führt. Die Richtigkeit dieses Tatbestandes wird dadurch erhärtet, daß bei Verwendung von Basen, die nicht in der Lage sind, Alkin-(3)-one-(2) 67 zu enolisieren ($Na_2CO_3$, 2,6-Di-t.-butyl-4-methylpyridin 74), sondern nur " frei zugängliche " Protonen neutralisieren können, die Triflatsynthese gelingt. Der Vorteil der sterisch stark gehinderten Pyridinbase gegenüber dem Carbonat, der sich in den für Triflate ungewöhnlich hohen, gut reproduzierbaren Ausbeuten von 70 - 80 % der Theorie zeigt, beteht darin, daß sie in homogener Phase im Reaktionsgemisch vorliegt. Über die Eigenschaften von Pyridinbasen, die dieses spezielle Strukturelement der beiden t.-Butylgruppen α - und α' - ständig zum Ringstickstoffatom enthalten,berichten H.C.BROWN und KANNER [85c] sowie DEUTSCH und CHEUNG [85d] eingehend.

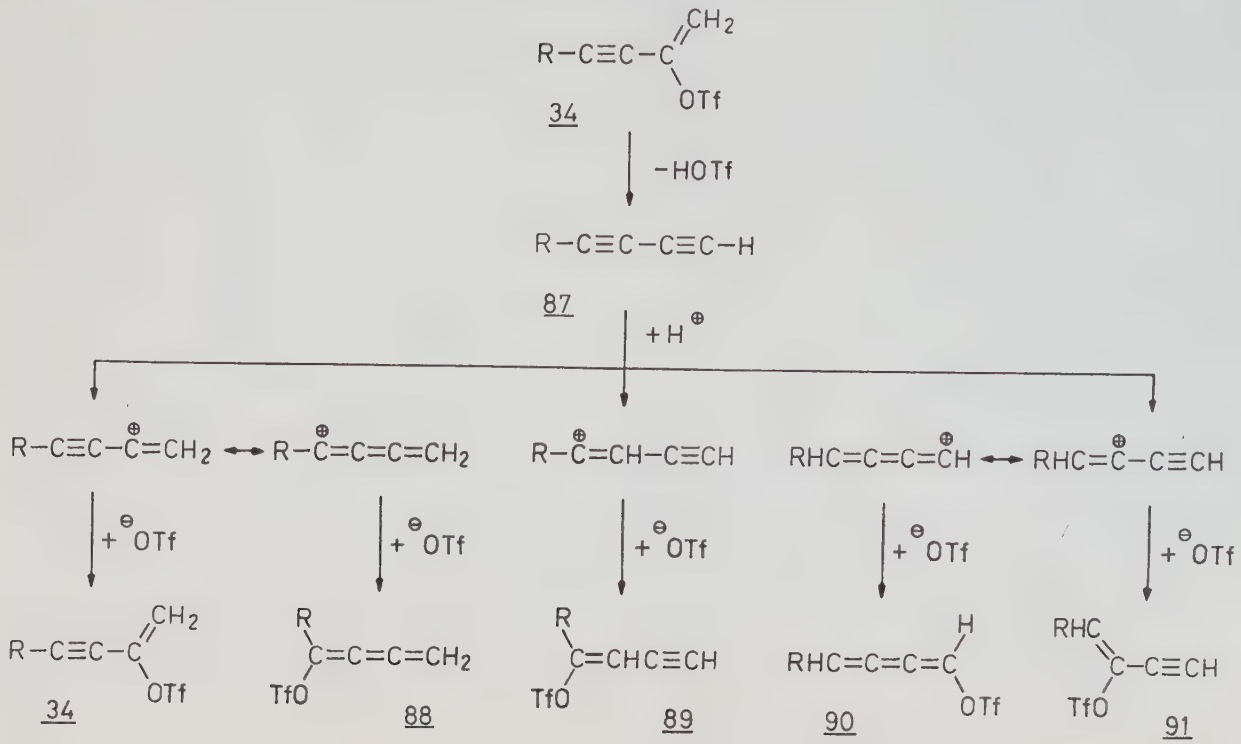
Der erste Schritt bei der Synthese der Alken-(1)-in-(3)-yl-(2)triflate 34 ist demnach der Angriff des Trifluormethansulfonsäureanhydrides 71 am Ketonsauerstoff des Alkinons 67 (Schema 10). Über das vermutlich zunächst gebildete Oxoniumion 84 bildet sich dann das Carbeniumion 85, das sich durch Abspaltung eines Protons stabilisiert. Letzteres wird sodann durch die Base 74 neutralisiert.

Schema 10: Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Bildung der Alken-(1)-in-(3)-yl-(2)triflate



Der in Schema 10 vorgestellte Reaktionsmechanismus für die Synthese von Alkeninyltriflaten ist plausibel und deckt sich bis auf einen Punkt mit den gewonnenen Versuchsergebnissen. Er erklärt nicht, warum bei der Synthese von Octeninyltriflat 34a drei Produkte statt des einen erwarteten gebildet werden, ein Tatbestand, auf den bereits früher hingewiesen wurde. Durch K - GC / MS war bekannt, daß alle drei Verbindungen eine dem Molekül 34a entsprechende Masse besaßen und die Triflatgruppe als Strukturelement enthielten. NMR - Untersuchungen zeigten zusätzliche vinylische Signale. Im IR - Spektrum traten keine weiteren, charakteristischen Banden auf. Diese Faktoren deuteten darauf hin, daß es sich offensichtlich um ein Gemisch dreier strukturisomerer Triflate mit einem Hauptprodukt und zwei etwa gleich stark vertretenen Nebenprodukten handeln mußte, ohne daß jedoch zunächst eine Strukturaufklärung möglich war. Im Gegensatz dazu entstand bei der Umsetzung von Pentinon 67c stets nur das erwartete Triflat 34c, isomerenfrei, wie die K - GC ergab. Da die Neutralisierung der frei werdenden Säure bei der $Na_2CO_3$ / Anhydrid - Methode in heterogener Phase stattfindet, also nicht die schonendsten Bedingungen herrschen, wurde anfangs angenommen, daß die beiden Nebenprodukte durch Isomerisierungen des zuerst gebildeten Triflats 34a während der Reaktion bzw. der Aufarbeitung entstehen. Rein theoretisch wurde ein Eliminierungs - Additions - Mechanismus diskutiert, bei dem die im ersten Schritt eliminierte Säure (HOTf) wieder an das entstandene Diin 87 addiert wird (Schema 11).

Schema 11: Addition von Trifluormethansulfonsäure an ein Diin - mögliche Produkte

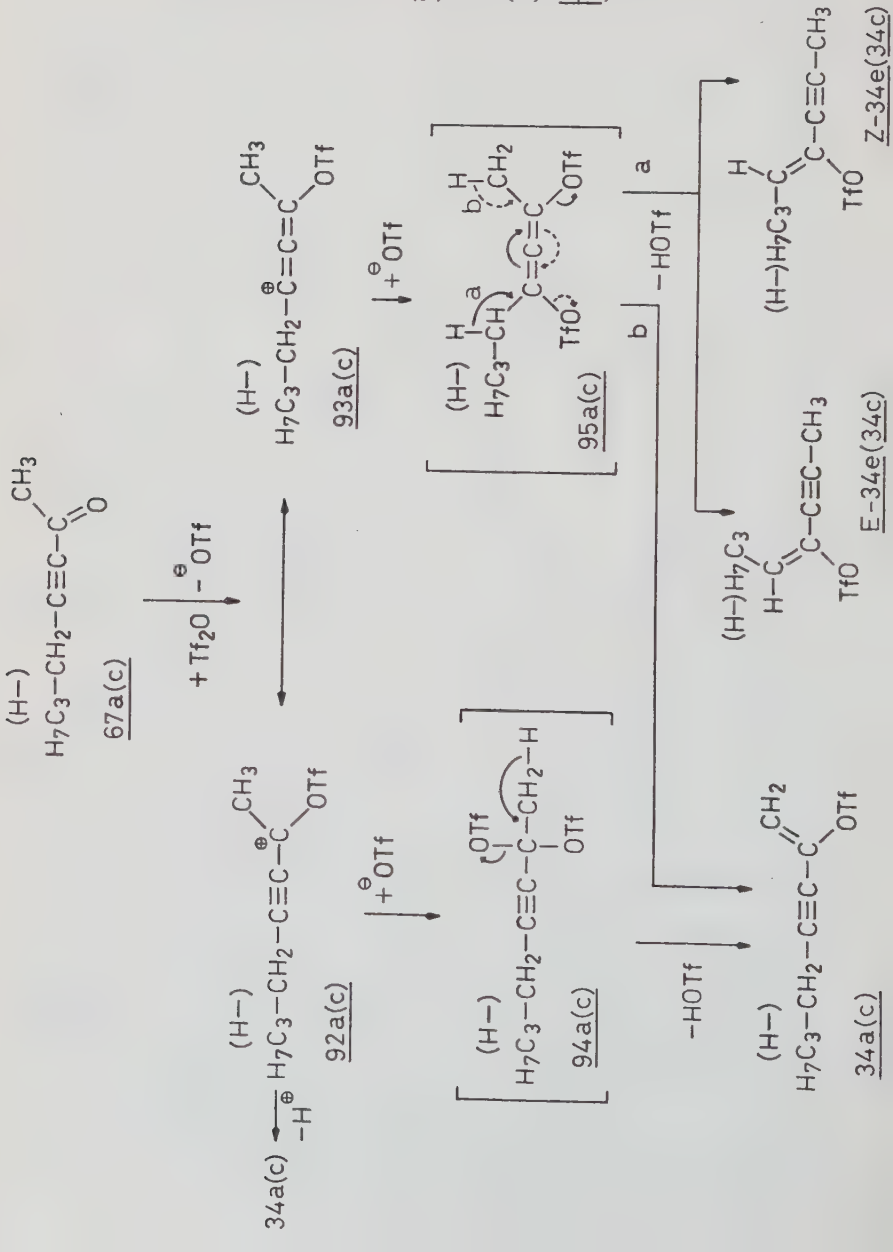


Selbst wenn man einerseits die Stabilität des Diins 87 und der theoretisch möglichen Triflate 34 und 88 - 91 außer acht läßt und zudem die Vielzahl der geometrischen Isomeren vernachlässigt, kann man allein durch Heranziehen der IR - Spektroskopie die Triflate 88 - 91 ausschließen. Im Fall der Triflate 89 und 91 hätte man aufgrund der terminalen Acetylengruppierung eine Absorption in der Gegend von $\nu \approx 3300$ ($cm^{-1}$) finden müssen. Ferner hätte die Allenstruktur der Triflate 88 und 90 eine Absorption bei $\nu \approx 1950$ ($cm^{-1}$) ergeben müssen.

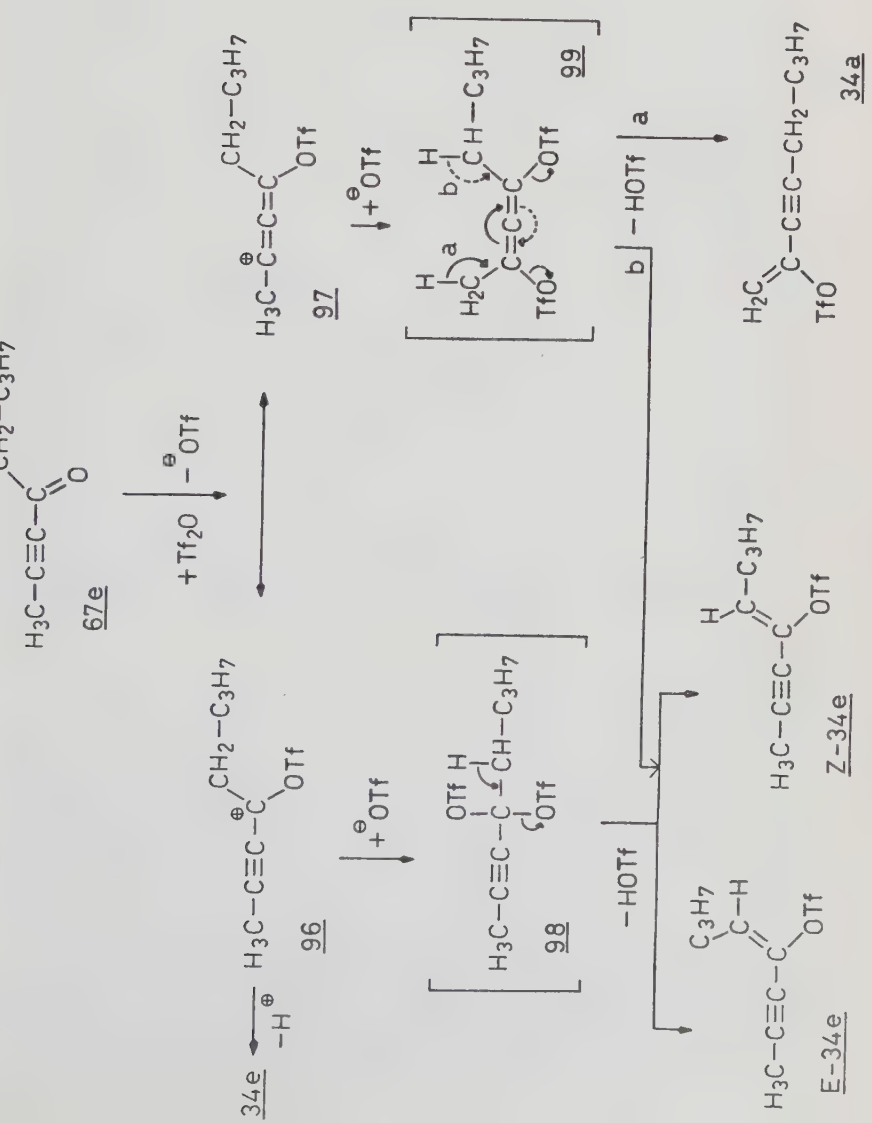
Ein Reaktionsmechanismus, der logisch und zwingend das Auftreten von drei isomeren Triflaten bei der Umsetzung von Octin-(3)-on-(2) 67a und eines einzigen Triflats bei der Umsetzung von Pentin-(3)-on-(2) 67c erklärt und in Übereinstimmung mit den in Schema 10 veranschaulichten Aussagen steht, wird in den Schemata 12 und 13 erläutert.

Hier wird analog als Initialschritt der Angriff des Triflatisierungsreagenzes angenommen und darüberhinaus das mesomere Allenylkation 93a(c) ($\hat{=}$ 97 in Schema 13) intermediär postuliert. Als nächster Reaktionsschritt wird die Addition des sich noch in der Molekülssphäre befindenden Triflatanions $^{\ominus}OTf$ an die mesomeren Kationen 92a(c) und 93a(c) ($\hat{=}$ 96 und 97 in Schema 13) formuliert. Es entstehen intermediär das instabile, geminale Ditriflat 94a(c) ($\hat{=}$ 98 in Schema 13) und das ebenfalls instabile Allenyldiitriflat 95a(c) ($\hat{=}$ 99 in Schema 13). Wie MARTINEZ, RIOS und VILAR [106] eindrucksvoll zeigen konnten, sind geminale Ditriflate in bicyclischen Systemen durchaus stabile Verbin-

Schema 12: Reaktionsmechanismus der Bildung der Alkeninyltriflate am Beispiel des Octin-(3)-on-(2) 67a (und des Pentin-(3)-on-(2) 67c)



Schema 13: Reaktionsmechanismus der Bildung der Alkeninyltriflate am Beispiel des Octin-(2)-on-(4) 67e



dungen, wenn die Eliminierung eines Säuremoleküls (HOTf) aus sterischen Gründen nicht möglich ist. Ähnliches sollte auf Ketone ohne α - ständiges H - Atom wie z. B. Benzophenon übertragbar sein. Die Carbeniumionen 92a(c) bzw. 96 können sich jedoch auch ohne Ausbildung der entsprechenden Ditriflate 94a(c) bzw. 98 unter Abspaltung eines Protons direkt stabilisieren, was hier sogar der wahrscheinlichere Weg ist. Eine Stabilisierung der Allenylkationen 93a(c) bzw. 97 zu den entsprechenden Trienyltriflaten wurde aus oben angeführten Gründen ausgeschlossen, da kein für diese Struktur charakteristischer, spektroskopischer Hinweis gegeben war. Die Allenylditriflate 95a(c) bzw. 99 bilden je nach Abspaltungsrichtung (a bzw. b) die gewünschten Alkeninyltriflate 34a(c) bzw. E/Z - 34e und daneben die Alkeninyltriflate E/Z - 34e(34c) bzw. 34a! Im Fall des $C_5$ - Systems ist, wie anschaulich aus Schema 12 hervorgeht, dieser Reaktionsmechanismus entartet. Es bildet sich stets das gewünschte Triflat 34c als einziges Produkt.

Um diesen Mechanismus, wie er in den Schemata 12 und 13 dargestellt ist, schnell, einfach und eindeutig beweisen zu können,wurde Octin-(2)-on-(4) 67e, welches nach Vertauschen der beiden Alkylreste dem Octin-(3)-on-(2) 67a entspricht, einer Triflatisierung unterzogen. Wenn der in den Schemata 12 und 13 postulierte Mechanismus richtig ist, müssen im Fall von 67e die gleichen Triflatprodukte entstehen wie bei 67a, allerdings im umgekehrten prozentualen Anteil, da der Reaktionsweg über die Carbeniumionen 92a

bzw. 96 der stets begünstigtere sein wird.
Durch K - GC konnte bestätigt werden, daß sich,ausgehend von 67e, auch drei Produkte bilden. Eine Mischspritze der Triflatansätze, ausgehend einmal von 67a, zum andern von 67e, bewies die Identität der Produkte. Ebenfalls voll bestätigt werden konnten die obigen Aussagen über die prozentuale Produktzusammensetzung. Das Triflatgemisch wurde sodann spektroskopischen Untersuchungen unterzogen. Im NMR - Spektrum wurden neben den beiden bereits bekannten vinylischen Dubletts ( geminale Protonen von 34a) zusätzliche Signale gefunden. Das vinylische H - Atom von E - 34e bzw. Z - 34e spaltet in das erwartete Triplett auf. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung von $\Delta \delta = 0{,}2$ ppm für die beiden Tripletts ist auf die geringfügig andere chemische Umgebung des vinylischen Protons in 34e zurückzuführen. Zusätzlich traten zwei Singuletts für die acetylenischen Methylgruppen von E/Z - 34e auf. Die IR - Untersuchungen bestätigten die obigen Ergebnisse vollauf. Neben den für die Dreifachbindung und die Triflatgruppe charakteristischen Absorptionsbanden fehlte die Bande für die Doppelbindung, die bei Triflat 34a aufgrund der starken Asymmetrie gut ausgeprägt ist. Das Fehlen einer Doppelbindungsabsorption ist auf die höhere Symmetrie von 34e zurückzuführen, wo die Doppelbindung in 1- und 2-Stellung durch $C_3$ - Reste substituiert ist.
Der postulierte Reaktionsmechanismus wird durch ein weiteres, unabhängiges Experiment entscheidend gefestigt. Hierzu wurde 5,5-Dimethylhexin-(3)-on-(2) 67b, ein anderes

Strukturisomeres von 67a und 67e, einer Triflatisierung unterzogen. Dieses Alkinon besitzt am $C_5$ - Atom kein abspaltbares H - Atom. Hier ist zwar nach Schema 12 intermediär die Bildung eines 95a analogen Allenylditriflats möglich. Dieses kann sich jedoch nur zu dem erwarteten Triflat 34b stabilisieren. Es ist wie bei 67c nur ein einziges Triflat zu erwarten. Das Experiment bestätigt hier die Theorie vollauf.

Faßt man all diese Ergebnisse zusammen, kann man den in den Schemata 12 und 13 postulierten Reaktionsmechanismus der Bildung der Alkeninyltriflate 34 als gesichert ansehen.

## VI SOLVOLYSEN

### 1) Allgemeine Betrachtungen

Alle Solvolysen wurden mit dem Penten-(1)-in-(3)-yl-(2)triflat 34c durchgeführt, da dieses bei der Synthese im Gegensatz zu den $C_8$ - Triflaten 34a und 34e isomerenfrei anfällt. Auf die Gründe hierfür wurde bereits ausführlich eingegangen. Zusätzliche Solvolysen der isomeren Octeninyltriflate, die hier nicht diskutiert werden sollen, dekken sich, was die Produktpalette betrifft, weitgehend mit denen des $C_5$ - Homologen. Nach Vorversuchen wurde eine Solvolysetemperatur von 40°C gewählt. Diese Temperatur, die sich auch bei den kinetischen Untersuchungen bewährt hat, erlaubt es, die Solvolyse von Triflat 34c in einer annehmbaren Zeit durchzuführen und ist andererseits nicht so hoch, daß man eine vermeidbare thermische Polymerisation vom eingesetzten Triflat und den Solvolyseprodukten erwarten sollte. Die qualitative Analyse der Solvolyseprodukte erfolgte durch Retentionszeitenvergleich mit authentischen Proben auf verschieden belegten Glaskapillar - GC - Säulen und K - GC / MS - Kopplung. Zusätzlich wurden spektroskopische Methoden herangezogen. Die quantitative Produktzusammensetzung wurde nach vorheriger Eichung mittels eines internen Standards (n-Octan) durch automatische Integration der relativen Peakflächen ermittelt. Alle Prozentangaben sind hinsichtlich der Responsfaktoren unkorrigiert. Die einzelnen Solvolysen erwiesen sich hierbei als gut reproduzierbar.

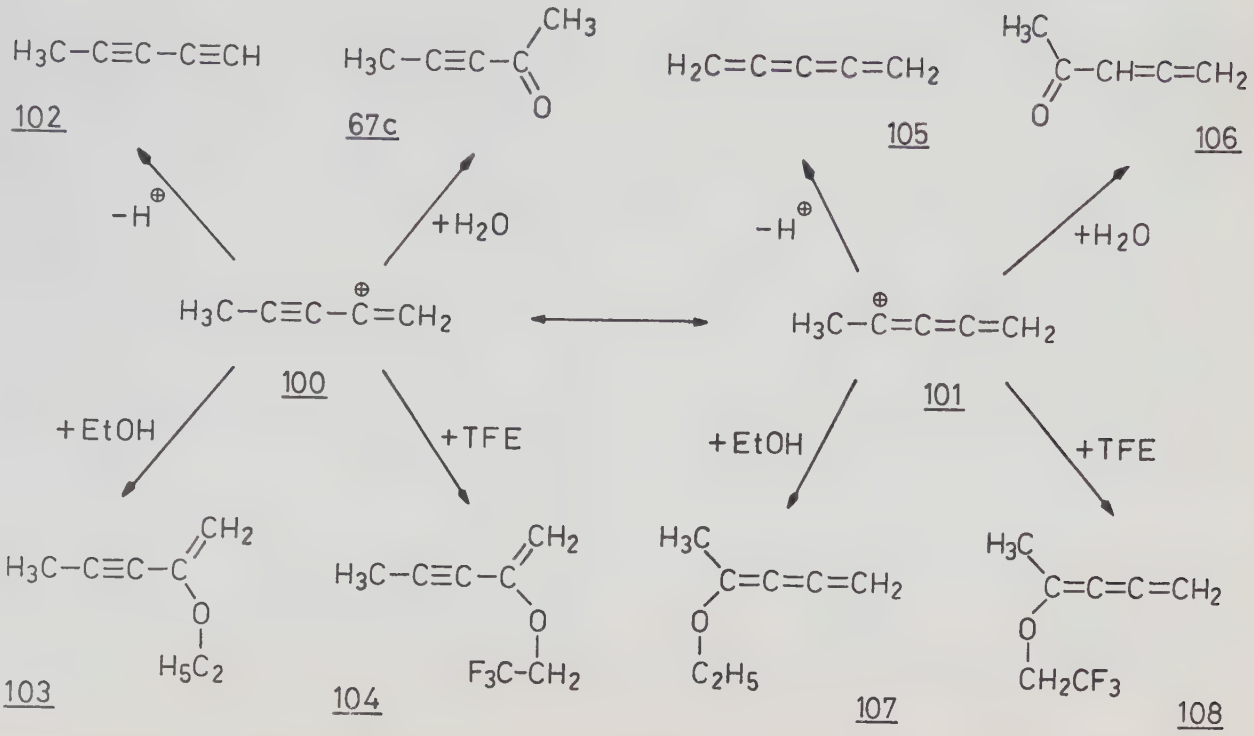
2) Arbeitstechnik

Als Solvolysegefäße dienten 5 ml - Septumgläschen. In diesen wurden pro Solvolyse 100 mg Triflat (Reinheit laut K - GC ≥ 98 %) mittels einer GC - Spritze eingewogen und mit ca. 20 µl Standard (n-Octan) versetzt. Zur Eichung wurde die Zusammensetzung dieses Gemischs für die jeweilige Solvolyse gaschromatographisch ermittelt (jeweils mehrere Spritzen zur Minimierung des Fehlers und Berechnung des Mittelwerts). Anschließend wurde das Lösungsmittel bzw. das Solvolysegemisch samt Base hinzugefügt, das Septumgläschen sofort geschlossen und in dem vorbereiteten Thermostaten plaziert. Das Triflat wurde stets im 75fachen Volumen an Lösungsmittel eingesetzt, um eindeutig solvolytische Bedingungen zu gewährleisten. Die Dichtigkeit der Septumgläschen war zuvor überprüft worden, so daß ein Verlust an flüchtigen Solvolyseprodukten während der Solvolysedauer aufgrund von Diffusion weitgehend ausgeschlossen werden kann. Ein Vorteil der Septumgläschen besteht darin, daß man durch zwischenzeitliche Probenentnahme den Fortgang der Solvolyse verfolgen und so die Produktzusammensetzung am Endpunkt ziemlich genau ermitteln kann. Zudem kann man Aussagen über die Stabilität der Solvolyseprodukte während der Solvolysedauer machen, was die Wahl der geeigneten Solvolysebedingungen erleichtert.

3) Solvolyseergebnisse

Bevor auf die einzelnen Solvolysen näher eingegangen wird,

Schema 14: Mögliche Solvolyseprodukte von Penten-(1)-in-(3)-yl-(2)triflat 34c bei Solvolyse in EtOH / $H_2O$ bzw. in TFE / $H_2O$



soll in Schema 14 veranschaulicht werden, welche möglichen Solvolyseprodukte auftreten können. Diese leiten sich von den mesomeren Kationen 100 ↔ 101 ab, die nach Austritt der Triflatgruppe aus dem Molekül intermediär gebildet werden.

Produktstudien wurden durchgeführt in Lösungsmitteln verschiedener Ionisierungsstärke und Nucleophilie. Im einzelnen verwandt wurden absolutes EtOH, 80% wäßriges EtOH, 50% wäßriges EtOH und 80% wäßriges TFE ( 2,2,2-Trifluorethanol). Über die Eigenschaften dieser Solvolysemedien gibt Tabelle 14 einen guten Überblick. In absolutem EtOH, einem Lösungsmittel sehr geringer Ionisierungsstärke, verläuft die Solvolyse sehr langsam. Selbst nach Tagen findet man hier noch nicht umgesetztes Ausgangstriflat. Andererseits sind Solvolyseprodukte, die sich, wie begleitende GC - Untersuchungen zeigten, zu Beginn der Solvolyse gebildet hatten, unter den Solvolysebedingungen nicht stabil. In einem Solvolysemedium wesentlich höherer Ionisierungsstärke bei annähernd gleicher Nucleophilie, wie es 50% wäßriges EtOH darstellt, lag der Polymerenanteil über 60%. In beiden Fällen schien aus den angeführten Gründen eine Auswertung von Solvolysen nicht sinnvoll. Als guter Kompromiß bot sich an, Solvolysen in 80% wäßrigem EtOH durchzuführen, dessen Ionisierungsstärke zwischen der von absolutem und 50% wäßrigem EtOH liegt. Erwartungsgemäß konnte die Solvolysedauer bei gleichzeitiger Senkung der Polymerenrate auf ein vernünftiges Maß verkürzt werden. Zur Abrundung der Ergebnisse wurde mit 80% wäßrigem TFE auch ein

Lösungsmittelgemisch mit wesentlich geringerer Nucleophilie eingesetzt. Mit Ausnahme der Solvolysen in 80% wäßrigem TFE wurde stets Triethylamin als Pufferbase in homogener Phase eingesetzt, um die frei werdende Säure (HOTf) zu neutralisieren. Bei den Solvolysen in TFE wurde mit 2,6-Lutidin gepuffert, da Triethylamin mit TFE reagiert.[107] Die Basen wurden nur in 1,1fachem Überschuß eingesetzt, um basenkatalysierte Polymerisation so gering wie möglich zu halten. In Tabelle 13 sind die Solvolyseergebnisse zusammengefaßt. Tabelle 13 zeigt, daß alle Produkte, die

Tabelle 13: Solvolyse von Penten-(1)-in-(3)-yl-(2)triflat 34c bei 40°C - interner Standard: n-Octan

| Lösungsmittel | Puffer (1,1facher Überschuß) | Produkte [a] (%) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 102 | 67c | 103 | 104 | 106 | Polymere |
| 80% EtOH | $N(C_2H_5)_3$ | 30 | 4 | 15 | - | 3 | 48 |
| 80% TFE | 2,6-Lutidin | 24 | 20 | - | 28 | 0 | 28 |

a) Durchschnittswerte aus fünf Solvolysen

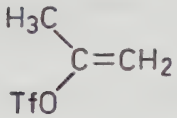
nach Schema 14 für ein intermediär entstehendes Vinylkation 100 zu erwarten sind, auch tatsächlich gebildet worden sind. Mit dem Allenketon 106 wurde auch ein Folgeprodukt des mesomeren Trienylkations 101 bei der Solvolyse in 80% wäßrigem

EtOH gefunden. Die Tatsache, daß das Kation 101 nur als mesomere Form eines zunächst auftretenden Vinylkations 100 denkbar ist, sowie der vergleichsweise hohe Anteil der Enolether 103 bzw. 104, wobei 104 sogar das Hauptsolvolyseprodukt darstellt, legen einen Vinylkationenmechanismus nahe. Produkte der Struktur 105, 107 und 108 wurden nicht aufgefunden. Dies ist nicht weiter verwunderlich, wenn man die geringe Stabilität von Systemen mit kumulierten Doppelbindungen in Rechnung stellt. Es ist daher gerechtfertigt, anzunehmen, daß der hohe Polymerenanteil, besonders der Solvolysen in wäßrigem Ethanol, von Substitutionsprodukten des Kations 101 herrührt, die unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil sind.

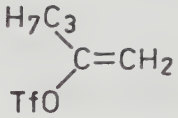
## VII KINETIK

### 1) Allgemeine Betrachtungen

Kinetische Untersuchungen wurden durchgeführt für Penten-(1)-in-(3)-yl-(2)triflat 34c und Buten-(1)-in-(3)-yl-(2)-triflat 34d. Als Vergleichssubstanzen wurden Propenyl-(2)-triflat 109 und Penten-(1)-yl-(2)triflat 110 unter den




109




110

gleichen Bedingungen vermessen, da Ungenauigkeiten aus Rückrechnung von Literaturdaten von vornherein ausgeschlossen werden sollten. Aus Vorversuchen erwies sich eine Temperatur von 40°C als die günstigste. Eine höhere Temperatur hätte die Messungen verfälscht, da Alkeninyltriflate 34 thermisch labil sind. Eine Ausnahme bildet hier nur Triflat 34d, dessen Solvolyse bei 40°C so langsam verläuft, daß eine sinnvolle Auswertung nicht möglich ist. Hier wurden die kinetischen Messungen letztlich bei 60°C durchgeführt. Ähnliche Probleme gab es auch bei den Vergleichstriflaten 109 und 110, wenn Temperaturen unter 40°C verwandt wurden. Wie bereits erwähnt, wurden die solvolytischen Untersuchungen ebenfalls bei 40°C ausgeführt.

2) Durchführung und Auswertung der Kinetiken

Die kinetischen Untersuchungen wurden mittels kontinuierlicher automatischer Titration [108] durchgeführt. Bei diesem potentiometrischen Verfahren wird ein zuvor festgesetzter pH - Wert (hier 6,2) während der Solvolyse, bei der Protonen frei werden, durch Zugabe von Natronlauge mittels Motorbürette konstant gehalten. Das zugegebene Volumen an Base wird als Funktion der Zeit registriert. So ist es möglich, sich jederzeit einen Einblick in den Fortgang der Solvolyse zu verschaffen und gleichzeitig die gewählten Solvolysebedingungen zu beurteilen. Weitere Vorteile der Methode sind der mögliche, hohe Lösungsmittelüberschuß (hier 6000 - 20000fach) und geringer Substanzbedarf (hier 3 - 10 µl). Die Elektrodenbeschaffenheit sowie ihre Vorbehandlung und die Thermostatisierung können die Genauigkeit der einzelnen Messungen beeinflussen.

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden alle nach dem Guggenheim - Verfahren berechnet. Diese Methode zur Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen 1. Ordnung, die 1926 von GUGGENHEIM [109] entwickelt wurde, verlangt keine Kenntnis der Anfangs- und Endkonzentration der reagierenden Stoffe, macht also sowohl eine genaue Einwaage als auch die genaue Ermittlung des Endpunkts überflüssig. Der Reaktionsverlauf läßt sich meist bequem durch Messung irgendeiner physikalischen Eigenschaft des Systems verfolgen, deren Änderung mit der Zeit durch Gleichung 1 beschrieben wird. In diesem Fall handelt es sich um das Volumen V der zugegebenen Base. $V_o$ und $V_\infty$ sind die Anfangs- und End-

(1) $(V_\infty - V) = (V_\infty - V_o) \exp(-kt)$

werte, k ist die Geschwindigkeitskonstante für eine einfache Reaktion 1. Ordnung ohne Rückreaktion. Sind $V_1$, $V_2$, ..., $V_n$ die zu den Zeiten $t_1$, $t_2$, ..., $t_n$ ermittelten Werte und existiert daneben eine zweite Serie von Meßwerten $V_1'$, $V_2'$, ..., $V_n'$, die sich auf die Zeiten $t_1 + \Delta t$, $t_2 + \Delta t$, ..., $t_n + \Delta t$ beziehen, wobei $\Delta t$ konstant ist, gelten die Gleichungen 2 und 3.

(2) $(V_\infty - V_n) = (V_\infty - V_o) \exp(-kt_n)$

(3) $(V_\infty - V_n') = (V_\infty - V_o) \exp\left[-k (t_n + \Delta t)\right]$

Subtrahiert man Gleichung 3 von Gleichung 2 und bildet den natürlichen Logarithmus, kommt man zu Gleichung 4.

(4) $\ln (V_n' - V_n) = \ln (V_\infty - V_o) + \ln\left[1 - \exp(-k \Delta t) \quad -kt_n\right]$

Da im Rahmen eines einzelnen Versuchs $V_\infty$, $V_o$ und $\Delta t$ konstant sind, folgt Gleichung 5:

(5) $\ln (V_n' - V_n) = -kt_n + \text{const.}$

Trägt man nun $\ln (V_n' - V_n)$ als Funktion der Zeit $t_n$ auf, erhält man bei einer Reaktion 1. Ordnung eine Gerade, aus deren Steigung sich die Geschwindigkeitskonstante k ergibt. Das Zeitintervall $\Delta t$ sollte dabei in der Größenordnung

von 1 - 2 Halbwertszeiten liegen.
Für die aus der Kinetikkurve abgelesenen Wertepaare wurde unter Anwendung der Gleichung 5 die Steigung der Bestgerade mit Hilfe eines programmierbaren Taschenrechners erhalten. Die kinetischen Messungen erwiesen sich als gut reproduzierbar.

3) Ergebnisse der Kinetiken

Für den Mechanismus ist naturgemäß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Solvolyse maßgebend. Sind dabei nur Triflat- und Lösungsmittelmoleküle beteiligt, ist unter Voraussetzung eines großen Lösungsmittelüberschusses die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Triflatkonzentration abhängig und der Reaktionsverlauf läßt sich durch ein Zeitgesetz 1. Ordnung beschreiben. Wird ein nucleophiles Lösungsmittel verwandt, kann dessen Anion als Base wirken. Deren Konzentration bleibt natürlich aufgrund des hohen Überschusses konstant. Dies führt zu einer pseudomonomolekularen Reaktionsordnung und einem Zeitgesetz formal 1. Ordnung. Daher kann man, auch wenn man eine Kinetik 1. Ordnung erhält, nicht automatisch auf einen $S_N1$ - Mechanismus schließen. Der Einfluß der Lösungsmitteleigenschaften auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde erstmals von WINSTEIN und GRUNWALD [110] und SWAIN [111] quantitativ erfaßt. Für die Beurteilung eines Lösungsmittels ist ein relativer Wert seiner Ionisierungsstärke Y und Nucleophilie N wichtig. Für 25°C und ein Standardlösungsmittel (80% wäßriges EtOH)

wurden erstmals Ionisierungsstärken verschiedener Lösungsmittel und -gemische berechnet. Als Bezugssubstanz diente zunächst t.-Butylchlorid, heute nimmt man Adamantyl-(2)-tosylat, das einen höheren " $S_N1$ - Charakter " aufweist. Ionisierungsstärken, bezogen auf Adamantyltosylat, und von SCHLEYER und Mitarbeitern [112] berechnete Werte für die Nucleophilie sind für einige wichtige Solvolysemedien in Tabelle 14 angegeben.

Tabelle 14: Ionisierungsstärken Y und Nucleophilie N von Lösungsmitteln und -gemischen

| Lösungsmittel | $Y_{AdOTs}$ | $N_{BS}$ |
|---|---|---|
| 100 % EtOH | - 1,75 | 0 |
| 80 % EtOH | 0 | 0 |
| 50 % EtOH | 1,29 | - 0,09 |
| 100 % TFE | 1,80 | - 3,80 |
| 80 % TFE | 1,95 | - 1,83 |
| 50 % TFE | 2,14 | - 0,93 |
| $H_2O$ | 3,49 | - 0,26 |

Als Lösungsmittelgemisch für erste kinetische Studien wurde 50% wäßriges EtOH ausgewählt. Die für eine Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung $k_1$ (siehe aber auch oben) erhaltenen Werte sind in Tabelle 15 aufgelistet.

Tabelle 15: Solvolyseraten in 50% wäßrigem EtOH

| Triflat | T (°C) | $k_1$ ($s^{-1}$) a) |
|---|---|---|
| Propenyltriflat 109 | 40 | $0,96 \pm 0,04 \times 10^{-5}$ |
| Pentenyltriflat 110 | 40 | $1,97 \pm 0,02 \times 10^{-5}$ |
| Penteninyltriflat 34c | 40 | $7,20 \pm 0,07 \times 10^{-4}$ |
| Buteninyltriflat 34d | 60 | $1,88 \pm 0,09 \times 10^{-5}$ |

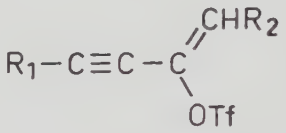
a) Mittelwerte aus 6 - 10 Einzelmeßreihen

Durch Vergleich der in Tabelle 15 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten lassen sich Aussagen über den stabilisierenden oder destabilisierenden Effekt einer Dreifachbindung in α - Stellung zu einem intermediären Vinylkation machen. Da Triflat 34c um einen Faktor von 75 schneller solvolysiert als Propenyltriflat 109, das homologe System ohne Dreifachbindung, und um einen Faktor von 35 schneller als Pentenyltriflat 110, die " gesättigte " $C_5$ - Verbindung, kann dies nur auf den stabilisierenden Effekt der Dreifachbindung zurückzuführen sein. Insofern stehen die Ergebnisse im Einklang mit den früher vorgestellten Arbeiten von BUROWAY und SPINNER [49] über Propargylchloride. Auffallend langsamer solvolysiert hingegen, selbst bei 60°C, das Buteninyltriflat 34d, das Triflat mit unsubstituierter

Dreifachbindung. Man muß hier jedoch der Vollständigkeit halber erwähnen, daß von dem eigentlichen Modelltriflat von 34d, dem Ethenyltriflat, keinerlei kinetische Daten vorliegen. Dennoch stellt diese markante Diskrepanz der Geschwindigkeitskonstanten von 34c und 34d ein wichtiges Versuchsergebnis dar. Es wird nämlich offenbar, daß man bei der Beurteilung des Effektes einer Dreifachbindung die induktiven und mesomeren Komponenten nicht getrennt betrachten kann. Erst die Summe der wirksam werdenden induktiven, elektronenabziehenden Momente und der mesomeren, elektronenspendenden Momente, wobei eine durch die Rotationssymmetrie bedingte optimale Überlappung der Dreifachbindung mit dem vakanten $\pi$ - Orbital stets gegeben ist, gibt ein realistisches Bild des Stabilisierungsvermögens von Dreifachbindungssubstituenten. Wie experimentell gezeigt werden konnte, überwiegt bei der Ethinylgruppe noch eindeutig der induktive Effekt. Insofern konnten die diesbezüglichen Berechnungen von APELOIG, SCHLEYER und POPLE [60], über die bereits an anderer Stelle berichtet wurde, bestätigt werden. Bereits eine methylierte Dreifachbindung genügt jedoch, diesen Effekt umzukehren und eine merkliche Stabilisierung hervorzurufen. Somit kann aufgrund der erhaltenen solvolytischen und kinetischen Ergebnisse als sicher angenommen werden, daß Penteninyltriflat 34c über einen Vinylkationenmechanismus solvolysiert.

## VIII ZUSAMMENFASSUNG

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit, für die bisher unbekannten α - Alkinylvinyltriflate 34 eine optimale Synthese auszuarbeiten, wurde erreicht. Nach umfangreichen

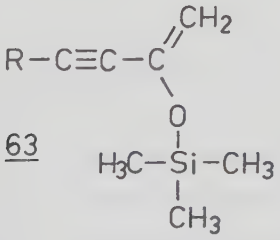


34

experimentellen Arbeiten, bei denen nahezu alle bekannten und auch einige noch nicht beschriebene Verfahren zur Darstellung von Vinyltriflaten zur Anwendung kamen, konnte gezeigt werden, daß sich nur zwei Methoden zur Darstellung der Triflate 34 eignen. Beide gehen von den Alkinonen 67 aus, die sich nach einer einfachen Zweistufensynthese mit hohen, gut reproduzierbaren Ausbeuten erhalten lassen. Dieser Syntheseweg wurde aus der Vielzahl der in der Literatur beschriebenen gewählt, da er es neben seiner Einfachheit und der guten Zugänglichkeit der Ausgangssubstanzen gestattet, sowohl den Substituenten an der Dreifachbindung als auch die beiden vinylischen Reste im Triflatmolekül 34 beliebig zu variieren. In beiden Fällen wurde Trifluormethansulfonsäureanhydrid 71 als Triflatisierungsreagenz eingesetzt, als Reaktionsmedium diente Methylenchlorid. Die bei der Umsetzung zu den Triflaten frei werdende Trifluormethansulfonsäure 69, eine der stärksten bekannten Säuren, wurde

mit $Na_2CO_3$ bzw. 2,6-Di-t.-butyl-4-methylpyridin 74 neutralisiert. Aufgrund der Pufferung in heterogener Phase lassen sich bei Verwendung der Carbonatbase nur Ausbeuten von 20 - 30 % erzielen. Durch den Einsatz der sterisch stark gehinderten, nicht nucleophilen Pyridinbase 74 konnten die Ausbeuten auf 80 % gesteigert werden. Diese Optimierung und die gleichzeitig erreichte Reproduzierbarkeit, beides Faktoren, die bei der Synthese von reaktiven Triflaten durchaus nicht selbstverständlich sind, konnte durch begleitende IR - und / oder GC - Untersuchungen gewährleistet werden. Die Pyridinbase 74 wurde hier erstmals zur schonenden Synthese von Triflaten eingesetzt, nachdem alle gängigen Aminbasen versagt hatten. Die beobachteten Eigenschaften dieser speziellen Pyridinbase bestätigen die Erfahrungen anderer Autoren.

Im Rahmen der Arbeit wurden ferner erstmals α - Alkinyltrimethylsilylenolether 63 synthetisiert. Die Ausbeuten



63

dieser nicht optimierten, aber unkomplizierten und kostengünstigen Darstellungsmethode, die sich sicher auch auf andere Ketone übertragen läßt, liegen bei ca. 75 %. Da durch alternative Studien festgestellt werden konnte, daß α - Al-

kinylenolate der allgemeinen Struktur 75 eine sehr geringe Stabilität besitzen, stellt ein bei der Darstellung von 68 formuliertes, intermediäres Sn(IV) - komplexiertes Enolat das z. Z. einzige bekannte, stabile α - Alkinylenolat dar, das sich durch geeignete Reagenzien abfangen läßt.
Im weiteren Verlauf der Arbeit konnte für die Umsetzung der Alkinone 67 mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid 71 in Gegenwart der Pyridinbase 74 zu den entsprechenden Triflaten 34 der Reaktionsmechanismus formuliert und eindeutig bewiesen werden. Nachdem ein Eliminierungs - Additions - Mechanismus sicher ausgeschlossen worden war und der Angriff des Triflatisierungsreagenzes als Initialschritt der Reaktion erkannt wurde, konnte neben den geminalen Ditriflaten 94a(c) und 98 erstmals ein 1,3-Allenylditriflat (95a(c) sowie 99) als instabile Zwischenstufe zwingend formuliert werden.
Ein weiteres Hauptziel der Arbeit war es, die Frage zu klären, ob Alkeninyltriflate 34 nach einem Vinylkationen - Mechanismus über die mesomeren Kationen 100 ⟷ 101 solvolysieren. Die Dreifachbindung war nämlich bis zu diesem Zeitpunkt die einzige Gruppe, die hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur klassischen Stabilisierung von intermediären Vinylkationen noch nicht untersucht worden war. Nachdem jetzt geeignete Triflatsysteme vorlagen, gelang es, durch Ermittlung der Solvolyseprodukte und ihrer quantitativen Zusammensetzung einerseits und durch kinetische Messungen andererseits dieses lange fehlende Glied in der Kette der Stabilisierungsmöglichkeiten zu schließen. Bei den Solvolysen

von Penteninyltriflat 34c in 80% wäßrigem EtOH und TFE wurden alle zu erwartenden, in Schema 14 (S. 103) angeführten Produkte, die sich von dem Vinylkation 100 ableiten, gefunden. Im Falle von 80% wäßrigem EtOH als Solvolysemedium wurde mit dem Allenketon 106 auch ein Folgeprodukt des mesomeren Kations 101 identifiziert. Dies und die Tatsache, daß trotz vergleichsweise milder Solvolysebedingungen viel Polymere entstehen, die sich vermutlich großteils aus instabilen Substitutionsprodukten des Kations 101 bilden, zeigt, daß der Grenzstruktur 101 eine wesentliche Bedeutung zukommt. Der ungewöhnlich hohe Prozentsatz der Enolether 103 und 104 kann als weiteres eindeutiges Indiz für einen Vinylkationen - Mechanismus gewertet werden. In Übereinstimmung dazu stehen die kinetischen Untersuchungen der Triflate 34c und 34d in 50% wäßrigem EtOH. Die Solvolysen verlaufen nach einer Kinetik 1. Ordnung. Die Frage nach dem stabilisierenden oder destabilisierenden Effekt einer zum Vinylkation α - ständigen Dreifachbindung, über die bisher nur Berechnungen vorlagen, wurde durch Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten von 34c und 34d in 50% wäßrigem EtOH bei 40° und 60°C experimentell geklärt. Im Fall von Triflat 34c wurde im Vergleich zu geeigneten Modelltriflaten, die unter den gleichen Bedingungen vermessen wurden, ein eindeutig stabilisierender Effekt der Dreifachbindung gefunden. Die Solvolyse von 34d, dem Triflat mit unsubstituierter Dreifachbindung, verläuft auch bei einer um 20°C höheren Temperatur wesentlich langsamer als die von 34c. Die erhaltenen kinetischen Ergebnisse zeigen

eindeutig, daß man bei der Beurteilung der stabilisierenden Eigenschaften einer Dreifachbindung die Summe der beiden entgegengerichteten Effekte in Rechnung stellen muß: einerseits der induktive, elektronenabziehende und andererseits der mesomere, elektronenspendende Effekt. Während bei einer Ethinylgruppe noch eindeutig der induktive Effekt dominiert, ist bereits eine methylierte Dreifachbindung in der Lage, eine merkliche Stabilisierung zu bewirken.
Aus den kinetischen und solvolytischen Untersuchungen konnte somit gezeigt werden, daß Alkeninyltriflat 34c über einen Vinylkationen - Mechanismus solvolysiert und die Dreifachbindung dabei einen stabilisierenden Effekt ausübt.

# EXPERIMENTELLER TEIL

## I VORBEMERKUNGEN

Alle Siedepunkte sind unkorrigiert.

Alle Drücke sind in Bar angegeben und in Klammern zusätzlich in Torr. 1 bar = $10^5$ Pa (SI - Einheit des Drucks).

Zur Ermittlung der experimentellen Daten wurden folgende Geräte verwendet:

### Analytische Gaschromatographie

1) Hewlett-Packard HP 5720 A mit FID
   2 m Stahlsäulen mit 2 mm Innendurchmesser,
   Trägermaterial: Gas-Chrom Q 80/100,
   Trennphasen: Silicon UCC W 982, Silicon OV 101, Carbowax 20M TPA, jeweils 10% Belegung,
   Trägergas: 30 ml Stickstoff/min .
2) Carlo Erba FTV 2150 AC mit Splitsystem nach GROB, sowie mit Splitsystem und Septumspülung, FID
   Duranglas WCOT Kapillarsäulen mit 0,3 mm Innendurchmesser,
   Länge 20 - 30 m,
   Trennphasen: Silicon UCC W 982, Silicon SE 30, Carbowax 20M,
   Trägergas: Stickstoff, 0,3 - 0,4 bar je nach Säulenlänge.
   Die Auswertung erfolgte mittels des Hewlett-Packard Integrators HP 3385 A, analysenspezifisch programmiert.

### Präparative Gaschromatographie

Hewlett-Packard HP 5720 A mit WLD
2 m Stahlsäulen mit 4 mm Innendurchmesser,
Trägermaterial: Gas-Chrom Q 60/80, Varaport 30, Chromosorb A,
Trennphasen: Silicon UCC W 982, Carbowax 20M TPA,
Trägergas: 60 ml Helium/min .

Kapillar-Gaschromatographie/Massenspektroskopie - Kopplung

GC/MS - System, bestehend aus dem Massenspektrographen Varian MAT 112 S und dem Gaschromatographen Carlo Erba Fractovap 2900

Es wurden die oben beschriebenen Glaskapillarsäulen benutzt.

IR - Spektroskopie

Philips Pye Unicam SP 1000

Alle Proben wurden als Film zwischen NaCl - Platten aufgenommen.

$^1$H-NMR - Spektroskopie

Varian EM 360 (60 MHz), Bruker WP 80 (80 MHz), Bruker HFX 90 (90 MHz)

Innerer Standard: TMS, Lösungsmittel: $CCl_4$, $CDCl_3$,

Die chemische Verschiebung (bezogen auf TMS) wird in Form von $\delta$ - Werten in ppm angegeben.

Kinetische Messungen (potentiometrische Titration)

Metrohm Combi-Titrator 3D, bestehend aus pH-Meter E 512, Multidosigraph E 425 und Impulsomat E 473

Elektrode: Einstabmeßkette mit Elektrolytbrücke der Firma Ingold (Nr. 425-60-90 NS)

## II EINFACHE AUSGANGSVERBINDUNGEN UND VERGLEICHSSUBSTANZEN

Ethin 64d wurde von der Messer Griesheim GmbH, Propin 64c von der Deutschen Edelgas GmbH bezogen. Hexin-(1) 64a wurde von der Firma Farchan gekauft. 3,3-Dimethylbutin 64b wurde nach Literaturvorschrift [113] dargestellt. Chlortrimethylsilan und Nonafluorbutansulfonsäurefluorid stellte die Firma Bayer zur Verfügung. Von der 3M Co. wurde Trifluormethansulfonsäure 69 bezogen. Daraus wurden nach Literaturvorschriften die Triflatisierungsreagenzien Trifluormethansulfonsäureanhydrid 71 [71] und Trifluormethansulfonsäureimidazolid 73 [73] dargestellt. 2,6-Di-t.-butyl-4-methylpyridin 74 wurde bei der Firma Fluka gekauft.
Die folgenden Vergleichssubstanzen wurden, wie in der Literatur beschrieben, dargestellt: Pentadiin-(1,3) 102 [62c] und Pentadien-(3,4)-on-(2) 106 [114].

## III SYNTHESE DER VORSTUFEN

### 1) Synthese der 1-Trimethylsilylalkine-(1) 65 (AAV) [62]

In einem 1 l 3HRK, versehen mit Tropftrichter, Trockenrohr und KPG-Rührer, wird 0,5 Mol BuLi (1,6 molare Lösung in n-Hexan) unter Stickstoff im gleichen Volumen trockenem Ether vorgelegt und auf 0°C oder eine tiefere Temperatur gekühlt. Die Temperatur des Kühlbades ist abhängig von den physikalischen Eigenschaften und der Reaktivität des eingesetzten Alkins. Zu diesem metallorganischen Reagenz wird 0,5 Mol des Alkins (Hexin-(1), 3,3-Dimethylbutin), in 50 ml Ether verdünnt, langsam zugetropft. Bei gasförmigen Acetylenen

(Ethin, Propin) erfolgt die dosierte Einleitung in der üblichen Verfahrensweise. Die Umsetzung zum Li-Acetylid erfolgt unmittelbar und ist annähernd quantitativ. Nach Entfernen des Kühlbades läßt man die weiße Suspension noch ca. 1/2 Stunde bei Raumtemperatur rühren. Dann wird auf 0°C gekühlt und 54,3 g (0,5 Mol) Chlortrimethylsilan zugetropft. Im Falle des Ethins werden unter den Reaktionsbedingungen über das Dilithiumsalz beide Wasserstoffatome durch Trimethylsilylgruppen ersetzt, so daß man die doppelte Menge an BuLi und CTMS nehmen muß. Die Reaktionslösung wird dann noch 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Bei weniger reaktiven Li-Acetyliden (z.B. von Ethin und Propin) ist ein 4 - 8 stündiges Erhitzen beim Siedepunkt des Lösungsmittels (Ether) zur Vervollständigung der Umsetzung nötig. Zur Aufarbeitung gießt man den Reaktionsansatz in Eiswasser, trennt die Phasen im Scheidetrichter und extrahiert die wäßrige Phase mehrfach mit Ether. Die mit Wasser gewaschenen organischen Extrakte werden über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt bei Normaldruck bzw. Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert.

1-Trimethylsilylhexin-(1) 65a : Ausbeute: 72 %
(MG: 154) Sdp.$_{13\ mbar(10\ Torr)}$ = 43-45°C

IR: $\nu$ ($cm^{-1}$) = 2200 (C≡C), 1255, 850, 760 ($Si(CH_3)_3$)

$^1$H-NMR: $\delta$ (ppm) = 0,1 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 0,7 - 1,2 (m, 3H, $-CH_3$), 1,2 - 1,8 (m, 4H, $-CH_2-CH_2-$), 1,9 - 2,5 (m, 2H, $-CH_2-C\equiv$)

3,3-Dimethyl-1-trimethylsilylbutin 65b :

(MG: 154) Ausbeute: 67 %

Sdp. 40 mbar (30 Torr) = 40-42°C

IR: ν ($cm^{-1}$) = 2150 (C≡C), 1250, 840, 760 ($Si(CH_3)_3$)

$^1$H-NMR: δ (ppm) = 0,1 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 1,13 (s, 9H, $C(CH_3)_3$)

1-Trimethylsilylpropin 65c : Ausbeute: 70 %

(MG: 112) Sdp. 1bar (760 Torr) = 95-98°C

IR: ν ($cm^{-1}$) = 2200 (C≡C), 1030 (≡C-$CH_3$), 1250, 840, 760 ($Si(CH_3)_3$)

$^1$H-NMR: δ (ppm) = 0,1 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 1,8 (s, 3H, $-CH_3$)

Bis-trimethylsilylethin 65d : Ausbeute: 40 %

(MG: 170) Sdp. 1 bar (760 Torr) = 135°C

IR: ν ($cm^{-1}$) = 1255, 840, 760 ($Si(CH_3)_3$)

$^1$H-NMR: δ (ppm) = 0,2 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$)

2) Synthese der Alkin-(3)-one-(2) 67 (AAV) [63]

In einem 2 l 3HRK, versehen mit KPG-Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter mit Trockenrohr, werden 66,7 g (0,5 Mol) $AlCl_3$ in 750 ml trockenem $CH_2Cl_2$ vorgelegt und im Eisbad gekühlt. Zu dieser Suspension tropft man unter starkem Rühren ein Gemisch aus 0,5 Mol 1-Trimethylsilylalkin-(1) 65 und 0,5 Mol Säurechlorid 66 in 250 ml trockenem $CH_2Cl_2$ zu. Die Temperatur des Reaktionsgemisches soll hierbei 10°C nicht übersteigen. Die anfangs gelbe Reaktionsmischung wird nach und nach dunkelbraun. Man entfernt das Kühlbad und

rührt noch 1 Stunde. Zur Aufarbeitung schüttet man den Ansatz in ca. 1 l Eiswasser. Man trennt die Phasen im Scheidetrichter und extrahiert die wäßrige Phase noch mehrfach mit $CH_2Cl_2$. Die organischen Extrakte werden über $MgSO_4$ getrocknet und die Hauptmenge des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer abgezogen. Der verbleibende Rückstand wird im Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert. Die Ausbeuten liegen um 80 % der Theorie.

Octin-(3)-on-(2) 67a : Ausbeute: 84 %
(MG: 124) Sdp. 13 mbar (10 Torr) = 65°C
IR: ν ($cm^{-1}$) = 2220 (C≡C), 1675 (C=O)
$^1$H-NMR: δ (ppm) = 0,7 - 1,2 (m, 3H, $-CH_3$), 1,2 - 1,8 (m, 4H, $-CH_2-CH_2-$), 2,23 (s, 3H, $H_3C-CO$), 2,2 - 2,6 (m, 2H, $-CH_2-C\equiv$)

5,5-Dimethylhexin-(3)-on-(2) 67b : Ausbeute : 78 %
(MG: 124) Sdp. 13 mbar (10 Torr) = 42°C
IR: ν ($cm^{-1}$) = 2220, 2180 (C≡C), 1690 (C=O)
$^1$H-NMR: δ (ppm) = 1,27 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 2,20 (s, 3H, $H_3C-CO$)

Pentin-(3)-on-(2) 67c : Ausbeute : 86 %
(MG: 82) Sdp. 133 mbar (100 Torr) = 73°C
IR: ν ($cm^{-1}$) = 2260, 2200 (C≡C), 1670 (C=O)
$^1$H-NMR: δ (ppm) = 2,03 (s, 3H, $H_3C-C\equiv$), 2,24 (s, 3H, $H_3C-CO$)

4-Trimethylsilylbutin-(3)-on-(2) 67d :
(MG: 140) Ausbeute : 80 %
Sdp. 13 mbar (10 Torr) = 45°C

IR: $\nu$ ($cm^{-1}$) = 2150 (C≡C), 1690 (C=O), 1260, 850, 760 ($Si(CH_3)_3$)

$^1$H-NMR: $\delta$ (ppm) = 0,17 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 2,20 (s, 3H, $H_3C$-CO)

Octin-(2)-on-(4) 67e : Ausbeute : 82 %

(MG: 124) Sdp. 13 mbar (10 Torr) = 65°C

IR: $\nu$ ($cm^{-1}$) = 2220 (C≡C), 1685 (C=O)

$^1$H-NMR: $\delta$ (ppm) = 0,7 - 1,1 (m, 3H, $-CH_3$), 1,1 -1,8 (m, 4H, $-CH_2-CH_2-$), 2,00 (s, 3H, $H_3C$-C≡), 2,47 (t, 2H, $-CH_2$-CO)

Butin-(3)-on-(2) 67f [a] : Ausbeute [a]

(MG: 68) Sdp. 267 mbar (200 Torr) = 38-40°C

IR: $\nu$ ($cm^{-1}$) = 3300 (H-C≡), 2080 (C≡C), 1690 (C=O)

$^1$H-NMR: $\delta$ (ppm) = 2,33 (s, 3H, $H_3C$-CO), 3,23 (s, 1H, H-C≡)

a) wird durch Desilylierung (s. V) von 67d erhalten

3) Synthese des Octen-(1)-in-(3)-yl-(2)trimethylsilylethers 68

Im 250 ml 3HRK, ausgerüstet mit Tropftrichter und Trockenrohr, werden 22,2 g (0,22 Mol) Triethylamin in 40 ml trockenem $CH_2Cl_2$ vorgelegt und im Eisbad gekühlt. Nach Anlegen eines leichten Stickstoffstromes tropft man unter Rühren 0,78 g (0,003 Mol) $SnCl_4$, gelöst in 20 ml $CH_2Cl_2$, zu. Die Lösung färbt sich gelb bis hellbraun, es scheiden sich mitunter Flocken des Lewissäure/Lewisbase - Komplexes aus. Als nächstes gibt man 12,4 g (0,1 Mol) Octin-(3)-on-(2) 67a in ca. 20 ml $CH_2Cl_2$ langsam zu. Nach einer halben Stunde werden

21,7 g (0,2 Mol) CTMS zugetropft. Das Reaktionsgemisch, dessen Farbe sich vertieft, wird nach Entfernen des Kühlbades noch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann läßt man nach Anbringen eines Rückflußkühlers über Nacht bei 40°C abreagieren. Zur Aufarbeitung schüttet man das dunkelrote Reaktionsgemisch in ca. 200 ml gesättigte $NaHCO_3$ - Lösung. Falls die Phasentrennung Schwierigkeiten bereitet, kann man den Reaktionsansatz über Celite abnutschen. Die wäßrige Phase wird noch mehrfach mit kleineren Mengen $CH_2Cl_2$ extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Einengen am Rotationsverdampfer erhält man durch Vakuumdestillation 15,7 g (0,08 Mol) Silylenolether 68.

Octen-(1)-in-(3)-yl-(2)trimethylsilylether 68 :

(MG: 196) Ausbeute : 80 %

Sdp. 1 mbar (1 Torr) = 45-48°C

IR: $\nu$ ($cm^{-1}$) = 2240 (C≡C), 1620 (C=C), 1040, 1020 (Si-O-C), 1260, 850, 760 ($Si(CH_3)_3$)

$^1$H-NMR: $\delta$ (ppm) = 0,15 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 0,7 - 1,1 (m, 3H, $-CH_3$), 1,1 - 1,7 (m, 4H, $-CH_2-CH_2-$), 2,0 - 2,5 (m, 2H, $-CH_2-C\equiv$), 4,40 (s, 1H, H-C=), 4,45 (s, 1H, H-C=)

## IV SYNTHESE DER TRIFLATE

### 1) Synthese der Alken-(1)-in-(3)-yl-(2)triflate 34

#### a) Anhydrid / Amin - Methode (AAV)

Im 500 ml 3HRK, versehen mit Tropftrichter, Trockenrohr und Septum, werden 6,4 g (0,031 Mol) 2,6-Di-t.-butyl-4-methylpyridin 74 unter einer $N_2$ - Schutzgasatmosphäre in 250 ml trockenem $CH_2Cl_2$ vorgelegt. Mittels einer Glasspritze werden dann durch das Septum 10,5 g (0,037 Mol) frisch destilliertes Trifluormethansulfonsäureanhydrid 71 zugegeben. Zu der klaren Lösung tropft man unter Rühren langsam 0,025 Mol des Alkinons 67. Die Reaktionsdauer beträgt in Abhängigkeit vom eingesetzten Keton zwischen 4 (z. B. bei 67a) und 24 (z. B. bei 67f) Stunden. Es empfiehlt sich, zur Erzielung einer optimalen Ausbeute den Reaktionsverlauf durch begleitende IR - und/oder GC - Untersuchungen des Reaktionsgemisches in Hinblick auf die Abnahme des Ketons 67 zu verfolgen. Dazu kann man in Abhängigkeit von der Zeit bequem Proben durch das Septum entnehmen, ohne daß der Reaktionsansatz mit der Außenatmosphäre in Kontakt kommt. Der Fortgang der Umsetzung deutet sich auch durch Ausfallen des gebildeten Pyridiniumtriflats sowie durch Farbintensivierung an. Bei der nichtwäßrigen Aufarbeitung wird am Rotationsverdampfer das überschüssige Anhydrid zusammen mit dem Lösungsmittel entfernt. Um unnötige Verluste zu vermeiden, ist bei dieser Verfahrensweise die hohe Flüchtigkeit mancher Triflate (z. B. 34d) zu berücksichtigen. Zu dem Rückstand wird nun trockener PE 30/50 gegeben und das darin un-

lösliche Pyridiniumsalz schnell mittels einer Glasfritte abgenutscht. (Eine Rückgewinnung der Base aus dem Salz lohnt infolge des hohen Preises dieser Base auf jeden Fall.) Die klare Lösung, die das Triflat enthält, wird nach Trocknen über $MgSO_4$ am Rotationsverdampfer eingeengt. Das Rohtriflat, das meist noch geringe Mengen Restketon enthält, wird bei Raumtemperatur unter guter Kühlung der Vorlage (ca. -25°C) fraktioniert vakuumdestilliert. Bei vorsichtiger Destillation, die man am besten über den angelegten Druck steuert, erhält man das Triflat hochrein. Als Vorfraktion fällt das niedriger siedende Keton mit etwas Triflat an. Die Ausbeuten liegen, wenn die Umsetzung überwacht wird, generell zwischen 70 und 80 % der Theorie, vielfach sogar darüber. Da die Ausbeute bei Triflatsynthesen allgemein von vielen Faktoren abhängt (vgl. theoretischer Teil), wird auf eine Ausbeuteangabe bei den einzelnen Triflaten verzichtet.

Octen-(1)-in-(3)-yl-(2)triflat 34a [a] :

(MG: 256) Sdp. 0,07 mbar (0,05 Torr) = 26°C

IR: ν ($cm^{-1}$) = 2220 (C≡C), 1640 (C=C), 1435, 1150 ($-OSO_2-$), 1260, 1225 ($-CF_3$)

$^1$H-NMR: δ (ppm) = 0,7 - 1,2 (m, 3H, $-CH_3$), 1,2 - 2,0 ( m, 4H, $-CH_2-CH_2-$), 2,0 - 2,7 (m, 2H, $-CH_2-C\equiv$), 5,35 (d, 1H, H-C=), 5,41 (d, 1H, H-C=)

5,5 Dimethylhexen-(1)-in-(3)-yl-(2)triflat 34b :

(MG: 256) Sdp. 0,4 mbar (0,3 Torr) = 23°C

IR: $\nu$ ($cm^{-1}$) = 2230 (C≡C), 1645 (C=C), 1435, 1255, 1225, 1145 ($-OSO_2-CF_3$)

$^1$H-NMR: $\delta$ (ppm) = 1,27 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 5,33 (d, 1H, H-C=), 5,40 (d, 1H, H-C=)

Penten-(1)-in-(3)-yl-(2)triflat 34c :

(MG: 214) Sdp. 3 mbar (2 Torr) = 25°C

IR: $\nu$ ($cm^{-1}$) = 2260, 2230 (C≡C), 1640 (C=C), 1430, 1260, 1215, 1140 ($-OSO_2-CF_3$)

$^1$H-NMR: $\delta$ (ppm) = 2,02 (s, 3H, $-CH_3$), 5,36 (d, 1H, H-C=), 5,42 (d, 1H, H-C=)

Buten-(1)-in-(3)-yl-(2)triflat 34d :

(MG: 200) Sdp. 13 mbar (10 Torr) = 24°C

IR: $\nu$ ($cm^{-1}$) = 3330 (H-C≡), 2120 (C≡C), 1640 (C=C), 1440, 1260, 1225, 1145 ($-OSO_2-CF_3$)

$^1$H-NMR: $\delta$ (ppm) = 3,25 (s, 1H, H-C≡), 5,57 (s, 2H, $H_2C$=)

E/Z-Octen-(4)-in-(2)-yl-(4)triflat 34e [a] :

(MG: 256) Sdp. 0,06 mbar (0,045 Torr) = 25°C

IR: $\nu$ ($cm^{-1}$) = 2220 (C≡C), 1435, 1260, 1225, 1150 ($-OSO_2-CF_3$)

$^1$H-NMR: $\delta$ (ppm) = 0,7 - 1,2 (m, 3H, $-CH_3$), 1,2 - 1,8 (m, 2H, $-CH_2-$), 1,8 - 2,6 (m, 2H, $-CH_2-C$=), 2,00 bzw. 2,07 (s, 3H, $H_3C-C$≡), 5,67 bzw. 5,87 (t, 1H, H-C=)

4-Trimethylsilylbuten-(1)-in-(3)-yl-(2)triflat 34f :

(MG: 272) Sdp. 0,7 mbar (0,5 Torr) = 27°C

IR: ν ($cm^{-1}$) = 1635 (C=C), 1435, 1260, 1220, 1140 ($-OSO_2-CF_3$), 1260, 850, 760 ($Si(CH_3)_3$)

$^1$H-NMR: δ (ppm) = 0,18 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 5,46 (s, 2H, $H_2C=$)

a) Diese Triflate fallen stets im Gemisch mit ihrem isomeren Triflat 34e bzw. 34a an (s. theoretischer Teil, Kapitel V).

b) Anhydrid / Carbonat - Methode (AAV)

Im 100 ml 3HRK, ausgerüstet mit Tropftrichter, Trockenrohr und Septum werden 10,6 g (0,1 Mol) geglühtes und fein gepulvertes $Na_2CO_3$ und 0,02 Mol des eingesetzten Alkinons 67 in 40 ml trockenem $CH_2Cl_2$ vorgelegt und im Eisbad gekühlt. Nach Herstellen einer $N_2$ - Inertgasatmosphäre werden unter intensivem Rühren 7,0 g (0,025 Mol) frisch destilliertes Anhydrid 71 langsam zugetropft. Bereits während der Anhydridzugabe kann sich das Reaktionsgemisch gelb bis rötlich färben und geht letztlich in eine dunkelbraune Farbe über. Nach beendeter Anhydridzugabe wird das Kühlbad entfernt und je nach Reaktivität des Triflats noch 1/2 bis 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Aufgrund der heterogenen Pufferung ist hier eine Überwachung des Reaktionsumsatzes, wie sie bereits unter Punkt 1a) beschrieben wurde, unbedingt anzuraten. Das Reaktionsgemisch wird nichtwäßrig aufgearbeitet, indem man eine Destillationsapparatur direkt auf den Reaktionskolben aufsetzt und durch Anlegen eines leichten Vakuums das überschüssige Anhydrid mit dem Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird, wie unter Punkt 1a) beschrieben,

fraktioniert destilliert. Die Ausbeuten liegen zwischen 20 und 30 % der Theorie.
Die physikalischen und spektroskopischen Daten der einzelnen Alkeninyltriflate 34 wurden schon unter Punkt 1a) angegeben.

2) Synthese der Alken-(1)-yl-(2)triflate 109 u. 110 (AAV) [77b]

Im 100 ml 3HRK, versehen mit Tropftrichter und Trockenrohr, werden 0,1 Mol des Alkins 64 in 50 ml trockenem $CH_2Cl_2$ vorgelegt, eine $N_2$ - Atmosphäre hergestellt und auf ca. -50°C gekühlt (Das gasförmige Propin 64c wird entsprechend bei -50°C in das Lösungsmittel einkondensiert.). Dann werden unter intensivem Rühren 7,5 g (0,05 Mol) Trifluormethansulfonsäure 69 langsam zugetropft. Die Reaktionslösung färbt sich blutrot. Man entfernt das Kühlbad und läßt auf 0°C auftauen. Das Reaktionsgemisch wird dann 3mal mit $NaHCO_3$-Lösung ausgeschüttelt und die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen der Hauptmenge des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand vakuumdestilliert. Die Ausbeuten, bezogen auf Trifluormethansulfonsäure, liegen im Bereich von 50 % der Theorie.

Propenyl-(2)triflat 109 : Ausbeute : 52 %
(MG: 190) Sdp. $_{27\ mbar\ (20\ Torr)}$ = 24°C
IR: ν ($cm^{-1}$) = 1680 (C=C), 1425, 1260, 1220, 1140 ($-OSO_2-CF_3$)
$^1$H-NMR: δ (ppm) = 2,10 (s, 3H, $-CH_3$), 4,9 - 5,2 (m, 2H, $H_2C=$)

Penten-(1)-yl-(2)triflat 110 : Ausbeute : 55 %

(MG: 218) Sdp. 5 mbar (4 Torr) = 22°C

IR: $\nu$ ($cm^{-1}$) = 1675 (C=C), 1425, 1255, 1220, 1145 ($-OSO_2-CF_3$)

$^1$H-NMR: $\delta$ (ppm) = 0,7 - 1,2 (m, 3H, $-CH_3$), 1,2 - 1,9 (m, 2H, $-CH_2-$), 2,15 - 2,55 (m, 2H, $-CH_2-C=$), 4,8 - 5,2 (m, 2H, $H_2C=$)

## V DESILYLIERUNG VON SILYLALKINONEN UND SILYLALKENINYLTRIFLATEN (AAV) [65]

In einem 1 l Erlenmeyerkolben werden 0,1 Mol KF in 500 ml Methanol aufgelöst. Unter Rühren gibt man zu dieser Lösung 0,05 Mol der Trimethylsilylalkinylverbindung (Silylalkinon 67d oder Silyltriflat 34f). Nach ca. 1/2 Stunde Rühren bei Raumtemperatur ist die Abspaltung abgeschlossen. Man gibt 150 ml $H_2O$ zu und extrahiert 5mal mit je 100 ml PE 30/50. Die vereinigten Petroletherextrakte werden dann mit einer NaCl - Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet.Nach Isolierung in der üblichen Verfahrensweise erhält man über 90% der desilylierten Verbindung.

## VI SPEKTREN

Im Folgenden wird eine Auswahl charakteristischer Spektren abgebildet:

Abb. 3: IR-Spektrum von 1-Trimethylsilylhexin-(1) 65a

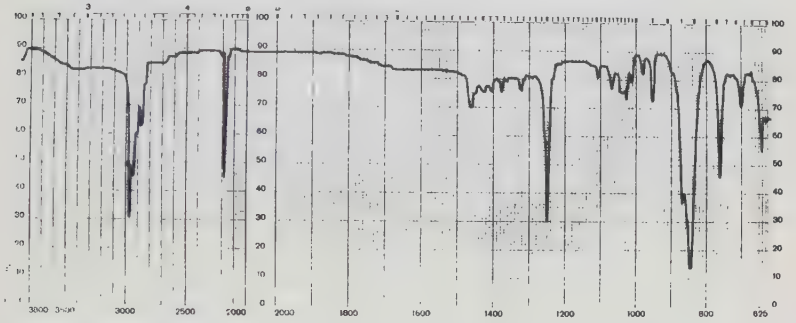


Abb. 4: $^{1}$H-NMR-Spektrum von Octin-(2)-on-(4) 67e

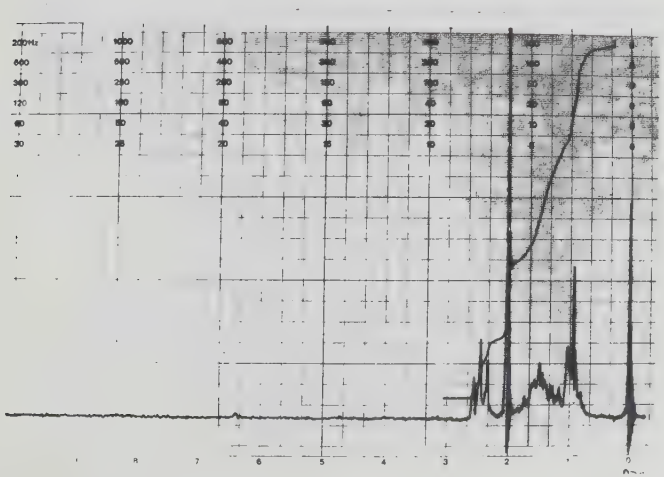


Abb. 5: IR-Spektrum von Octin-(3)-on-(2) 67a

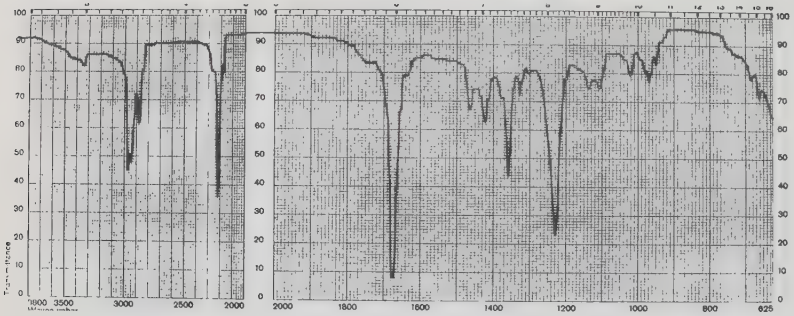


Abb. 6: $^{1}$H-NMR-Spektrum von Octin-(3)-on-(2) 67a

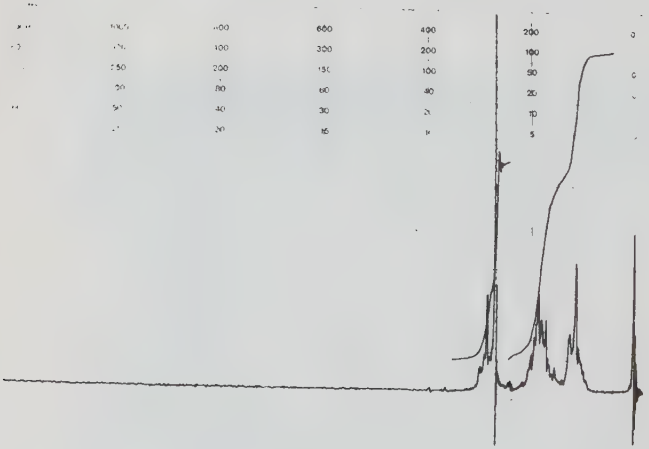


Abb. 7: IR-Spektrum von 5,5-Dimethylhexin-(3)-on-(2) 67b

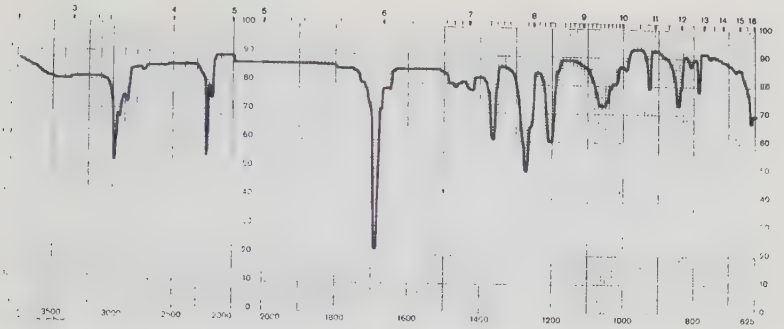


Abb. 8: $^{1}$H-NMR-Spektrum von 5,5-Dimethylhexin-(3)-on-(2) 67b

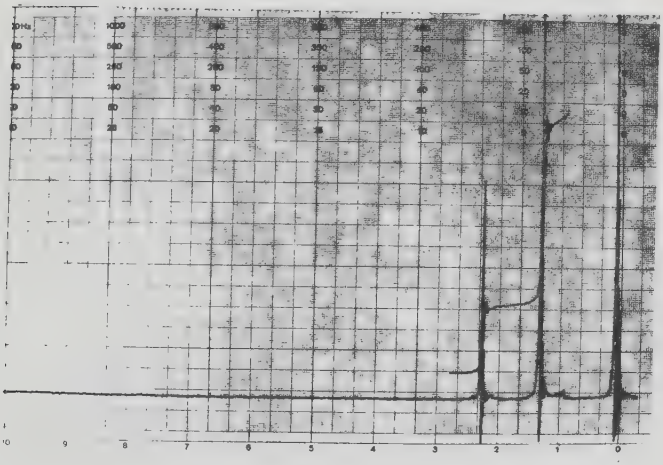


Abb. 9: IR-Spektrum von Pentin-(3)-on-(2) 67c

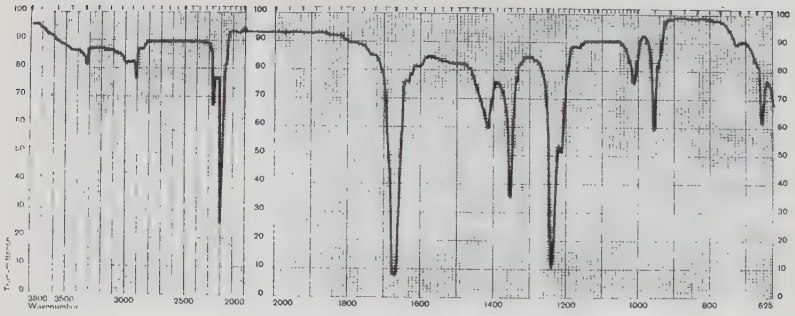


Abb. 10: $^{1}$H-NMR-Spektrum von Pentin-(3)-on-(2) 67c

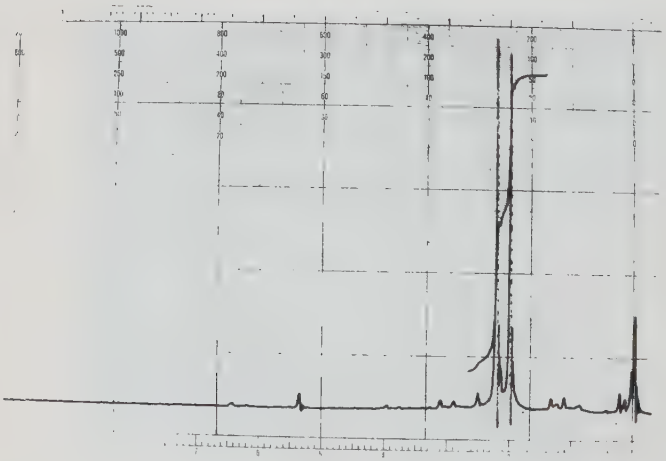


Abb. 11: IR-Spektrum von Octen-(1)-in-(3)-yl-(2)trimethylsilylether 68

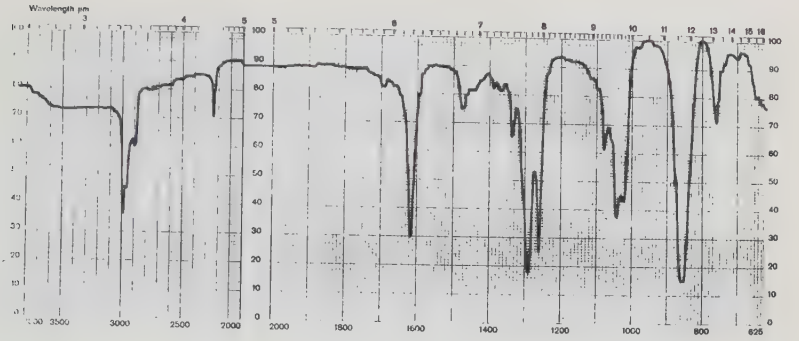



Abb. 12: $^{1}$H-NMR-Spektrum von Octen-(1)-in-(3)-yl-(2)trimethylsilylether 68

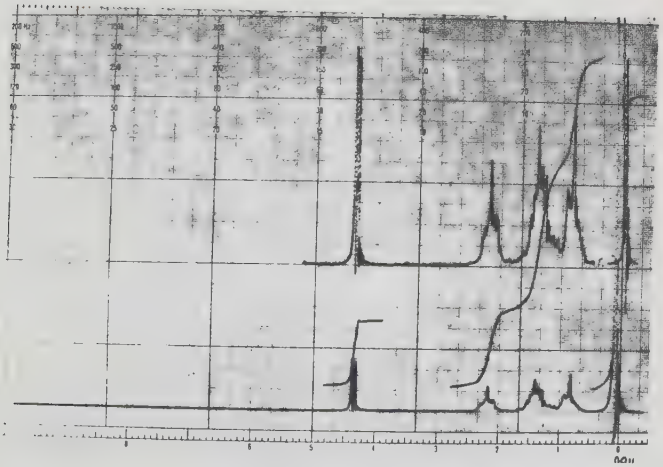


Abb. 13: IR-Spektrum von Octen-(1)-in-(3)-yl-(2)triflat 34a

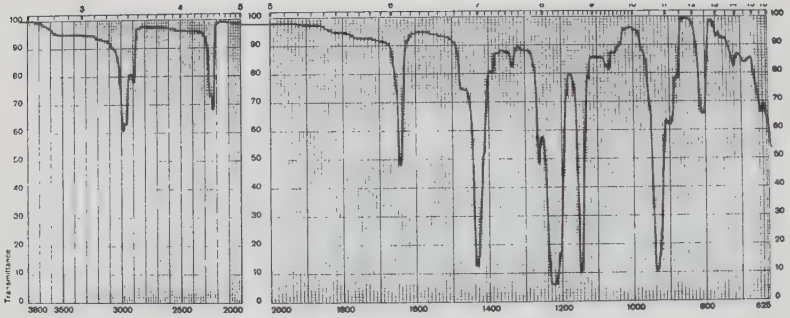



Abb. 14: $^{1}$H-NMR-Spektrum von Octen-(1)-in-(3)-yl-(2)triflat 34a

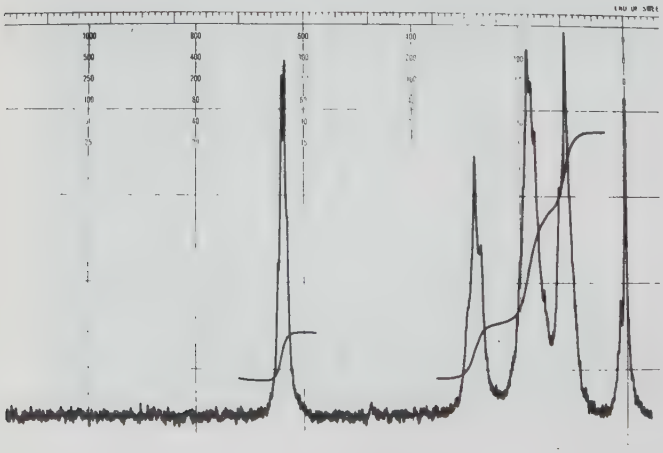


Abb. 15: IR-Spektrum von 5,5-Dimethylhexen-(1)-in-(3)-yl-(2)triflat 34b

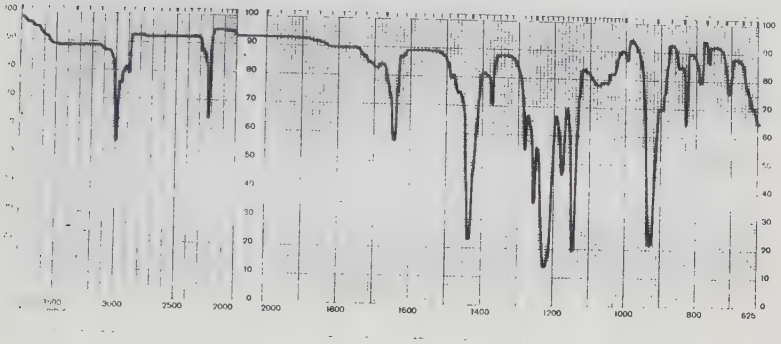


Abb. 16: $^{1}$H-NMR-Spektrum von 5,5-Dimethylhexen-(1)-in-(3)-yl-(2)triflat 34b

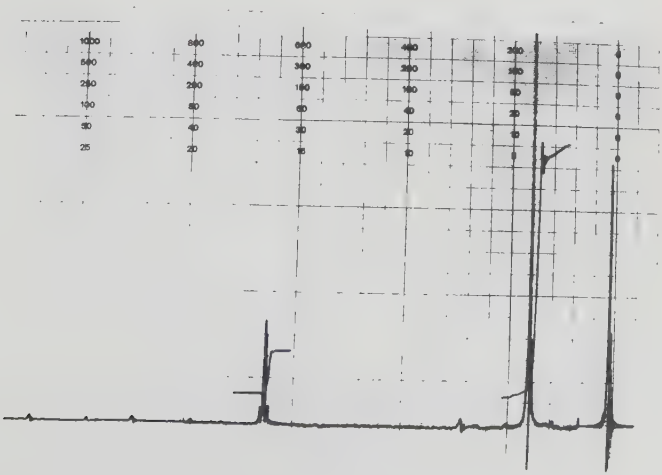


Abb. 17: IR-Spektrum von Penten-(1)-in-(3)-yl-(2)triflat 34c

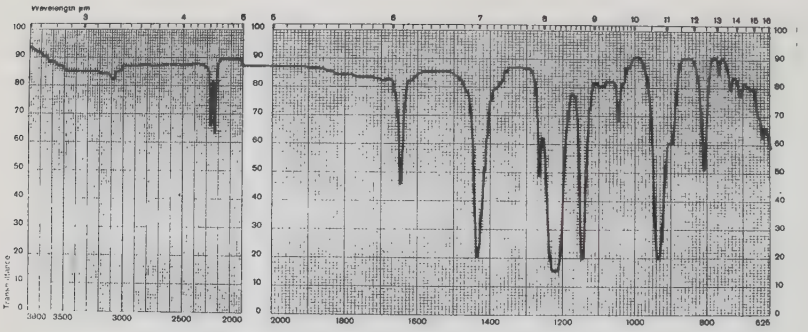


Abb. 18: $^{1}$H-NMR-Spektrum von Penten-(1)-in-(3)-yl-(2)-triflat 34c

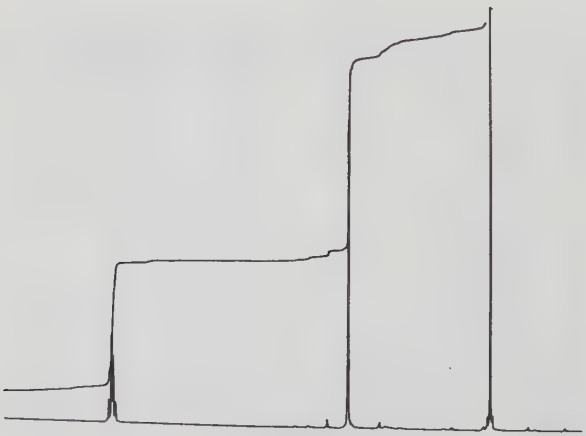


Abb. 19: IR-Spektrum von Buten-(1)-in-(3)-yl-(2)triflat 34d

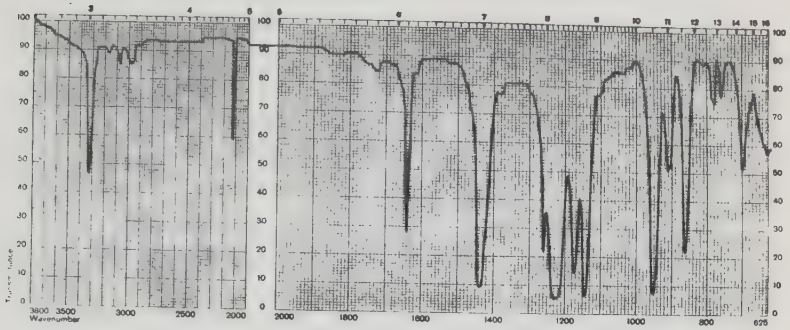
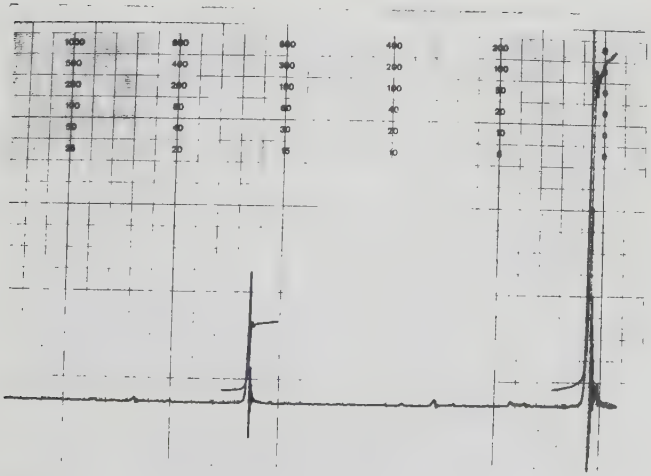


Abb. 20: $^{1}$H-NMR-Spektrum von 4-Trimethylsilylbuten-(1)-in-(3)-yl-(2)triflat 34f



L I T E R A T U R


1) P.J.Stang, Z.Rappoport, M.Hanack und L.R.Subramanian, Vinyl Cations, Academic Press, New York, N.Y., 1979.
2) Übersichtsartikel:
   a) M.Hanack, Acc.Chem.Res. 3, 209 (1970).
   b) C.A.Grob, Chimia 25, 87 (1971).
   c) G.Modena und U.Tonellato, Adv.Phys.Org.Chem. 9, 185 (1971).
   d) P.J.Stang, Prog.Phys.Org.Chem. 10, 205 (1973).
   e) L.R.Subramanian und M.Hanack, J.Chem.Educ. 52, 80 (1975).
   f) M.Hanack, Acc.Chem.Res. 9, 364 (1976).
   g) M.Hanack, Angew.Chem. 90, 346 (1978).
3) C.Walling, Free Radicals in Solution, J.Wiley and Sons, New York, N.Y., 1957.
4) D.J.Cram, Fundamentals in Carbanion Chemistry, Academic Press, New York, N.Y., 1965.
5) M.Sundaralingam und A.K.Chwang in Carbonium Ions, Vol. V, S. 2424ff, G.A.Olah und P.v.R.Schleyer, Eds., Wiley Interscience, New York, N.Y., 1976.
6) R.Sustman, J.E.Williams, M.J.S.Dewar, L.C.Allen und P.v.R.Schleyer, J.Am.Chem.Soc. 91, 5350 (1969).
   A.C.Hopkinson, K.Yates und I.G.Csizmadia, J.Chem.Phys. 55, 3835 (1971).
   W.A.Lathan, W.J.Hehre und J.A.Pople, J.Am.Chem.Soc. 93, 808 (1971).
   L.Radom, P.C.Hariharan, J.A.Pople und P.v.R.Schleyer, J.Am.Chem.Soc. 95, 6531 (1973).
7) C.A.Grob und G.Cseh, Helv.Chim.Acta 47, 194 (1964).
8) M.Hanack und J.Häffner, Tetrahedron Lett. 1964, 2191.
   M.Hanack und J.Häffner, Chem.Ber. 99, 1077 (1966).
9) a) K.Griesbaum, W.Nägele und G.G.Wanless, J.Am.Chem.Soc. 87, 3152 (1965).
   b) D.R.Taylor, Chem.Rev. 67, 317 (1967).
   c) K.Griesbaum, Angew.Chem. 78, 953 (1966) und 81, 966 (1969).

d) C.U.Pittman, Chem.Comm. 1969, 122.
10) a) R.W.Bott, C.Eaborn und D.R.M.Walton, J.Chem.Soc. 1965, 384.
b) D.S.Noyce, M.A.Matesich, M.D.Schiavelli und P.E. Peterson, J.Am.Chem.Soc. 87, 2295 (1965).
c) P.E.Peterson und J.E.Duddey, J.Am.Chem.Soc. 88, 4990 (1966).
d) R.C.Fahey und D.J.Lee, J.Am.Chem.Soc. 89, 2780 (1967).
e) P.E.Peterson und R.J.Bopp, J.Am.Chem.Soc. 89, 1284 (1967).
f) D.S.Noyce, M.A.Matesich und P.E.Peterson, J.Am.Chem. Soc. 89, 6225 (1967).
g) D.S.Noyce und K.E.DeBruin, J.Am.Chem.Soc. 90, 372 (1968).
h) D.S.Noyce und M.D.Schiavelli, J.Am.Chem.Soc. 90, 1020, 1023 (1968).
11) M.Hanack, J.Häffner und I.Herterich, Tetrahedron Lett. 1965, 875.
12) M.Bertrand und M.Santelli, C.R.Acad.Sci.Ser.C 259, 2251 (1964).
M.Bertrand und M.Santelli, Tetrahedron Lett. 1969, 2511, 2515.
13) R.L.Shriner, R.C.Fuson und D.Y.Curtin, Systematic Identification of Organic Compounds, IV ed., J.Wiley and Sons, New York, N.Y., 1964, Chapter 8.
14) D.A.Kaufmann und L.L.Miller, J.Org.Chem. 34, 1495 (1969).
15) W.Moffit, Proc.Roy.Soc.Ser.A 202, 548 (1950).
16) J.D.Roberts und V.Chambers, J.Am.Chem.Soc. 73, 5034 (1951).
17) a) R.L.Hansen, J.Org.Chem. 30, 4322 (1965).
b) A.Streitwieser Jr., C.L.Wilkins und E.Kiehlmann, J.Am.Chem.Soc. 90, 1598 (1968).
c) T.M.Su, W.F.Sliwinski und P.v.R.Schleyer, J.Am.Chem. Soc. 91, 5386 (1969).
d) L.R.Subramanian und M.Hanack, Chem.Ber. 105, 1465 (1972).
18) a) W.M.Jones und D.D.Maness, J.Am.Chem.Soc. 92, 5457 (1970).
b) Z.Rappoport und J.Kaspi, J.Chem.Soc.Perkin II 1972, 1102.
19) G.Modena und U.Tonellato, J.Chem Soc.B 1971, 1569.

20) Z.Rappoport, T.Bäßler und M.Hanack, J.Am.Chem.Soc. 92, 4985 (1970).
21) S.A.Sherrod und R.G.Bergman, J.Am.Chem.Soc. 91, 2115 (1969).
22) T.Bäßler und M.Hanack, J.Am.Chem.Soc. 91, 2117 (1969).
23) D.R.Kelsey und R.G.Bergman, J.Am.Chem.Soc. 93, 1941 (1971).
24) D.R.Kelsey und R.G.Bergman, J.Am.Chem.Soc. 93, 1953 (1971).
25) M.Hanack, S.Bocher, I.Herterich, K.Hummel und V.Vött, Liebigs Ann.Chem. 733, 5 (1970).
26) a) T.Bäßler und M.Hanack, Tetrahedron Lett. 1971, 2171.
b) M.Hanack, T.Bäßler, W.Eymann, W.E.Heyd und R.Kopp, J.Am.Chem.Soc. 96, 6686 (1974).
27) a) L.R.Subramanian und M.Hanack, Angew.Chem. 84, 714 (1972).
b) L.R.Subramanian und M.Hanack, J.Org.Chem. 42, 174 (1977).
28) H.Fischer, K.Hummel und M.Hanack, Tetrahedron Lett. 1969, 2169.
29) K.Yates und J.J.Périé, J.Org.Chem. 39, 1902 (1974).
30) L.L.Miller und D.A.Kaufmann, J.Am.Chem.Soc. 90, 7282 (1968).
C.A.Grob und H.R.Pfaendler, Helv.Chim.Acta 54, 2060 (1971).
C.A.Grob und R.Nussbaumer, Helv.Chim.Acta 54, 2528 (1971).
Übersichtsartikel:
Z.Rappoport, Acc.Chem.Res. 9, 265 (1976).
31) C.A.Grob und R.Spaar, Tetrahedron Lett. 1969, 1439.
C.A.Grob und R.Spaar, Helv.Chim.Acta 53, 2119 (1970).
32) E.Lamparter und M.Hanack, Chem.Ber. 106, 3216 (1973).
33) J.Haßdenteufel und M.Hanack, unveröffentlichte Ergebnisse.
34) C.V.Lee, R.J.Hargrove, T.E.Dueber und P.J.Stang, Tetrahedron Lett. 1971, 2519.
35) M.D.Schiavelli, S.C.Hixon und H.W.Moran, J.Am.Chem.Soc. 92, 1082 (1970).
M.D.Schiavelli, S.C.Hixon, H.W.Moran und C.J.Boswell, J.Am.Chem.Soc. 93, 6989 (1971).

36) a) M.D.Schiavelli, R.P.Gilbert, W.A.Boynton und C.J. Boswell, J.Am.Chem.Soc. 94, 5061 (1972).
b) M.D.Schiavelli, P.L.Timpanaro und R.Brewer, J.Org. Chem. 38, 3054 (1973).
c) M.D.Schiavelli und D.E.Ellis, J.Am.Chem.Soc. 95, 7916 (1973).
d) M.D.Schiavelli, T.C.Germroth und J.W.Stubbs, J.Org. Chem. 41, 681 (1976).
e) D.Scheffel, P.J.Abbott, G.I.Fitzpatrick und M.D. Schiavelli, J.Am.Chem.Soc. 99, 3769 (1977).
37) a) H.G.Richey Jr., J.C.Phillips und L.E.Rennick, J.Am. Chem.Soc. 87, 1381 (1965).
b) H.G.Richey, L.E.Rennick, A.S.Kushner, J.M.Richey und J.C.Phillips, J.Am.Chem.Soc. 87, 4017 (1965).
c) C.U.Pittman Jr. und G.A.Olah, J.Am.Chem.Soc. 87, 5632 (1965).
d) G.A.Olah, R.J.Spear, P.W.Westermann und J.M.Denis, J.Am.Chem.Soc. 96, 5855 (1974).
38) J.R.Haßdenteufel, Diplomarbeit Saarbrücken 1976.
39) A.A.Petrov und Y.I.Porfir'eva, Z.obsc.Chim. 23, 1867 (1953).
40) A.Streitwieser Jr., Chem.Rev. 56, 571 (1956).
41) H.G.Richey und J.M.Richey, Carbonium Ions, Bd.II, S.931ff, G.A.Olah und P.v.R.Schleyer, Eds., Wiley Interscience, New York, N.Y., 1970.
42) G.A.Olah, C.U.Pittman Jr., R.Waack und M.Doran, J.Am. Chem.Soc. 88, 1488 (1966).
H.Fischer und H.Fischer, Chem.Ber. 97, 2959 (1964).
43) G.H.Mansfield und M.C.Whiting, J.Chem.Soc. 1956, 4761.
44) G.Kortüm, W.Vogel und K.Andrussow, Pure Appl.Chem. 1, 187, (1961).
45) P.D.Bartlett und L.J.Rosen, J.Am.Chem.Soc. 64, 543 (1942).
46) L.F.Hatch und V.Chiola, J.Am.Chem.Soc. 73, 360 (1951).
47) a) G.F,Hennion und D.E.Maloney, J.Am.Chem.Soc. 73, 4735 (1951).
b) G.F.Hennion und E.G.Teach, J.Am.Chem.Soc. 75, 1653 (1953).

c) G.F.Hennion und K.W.Nelson, J.Am.Chem.Soc. 79, 2142 (1957).
d) G.F.Hennion und S.O.Barrett, J.Am.Chem.Soc. 79, 2148 (1957).
e) G.F.Hennion und J.F.Motier, J.Org.Chem. 34, 1319 (1969).
48) a) V.J.Shiner Jr. und J.W.Wilson, J.Am.Chem.Soc. 84, 2402 (1962).
b) V.J.Shiner Jr., J.W.Wilson, G.Heinemann und N.Solliday, J.Am.Chem.Soc. 84, 2408 (1962).
c) V.J.Shiner Jr. und G.S.Kriz, J.Am.Chem.Soc. 86, 2643 (1964).
d) V.J.Shiner Jr. und J.S.Humphrey Jr., J.Am.Chem.Soc. 89, 622 (1967).
49) A.Buroway und E.Spinner, J.Chem.Soc. 1954, 3752.
50) C.A.Vernon, J.Chem.Soc. 1954, 423, 4462.
51) A.I.Zakharova und K.N.Dobromyslova, J.Gen.Chem. 20, 2029 (1950).
52) J.W.Baker und W.S.Nathan, J.Chem.Soc. 1935, 1844.
53) a) P.J.C.Fierens, J.Jaminet und P.Kruys, Bull.Soc.Chim. Belg. 64, 535 (1955).
b) P.J.C.Fierens und P.Kruys, Bull.Soc.Chim.Belg. 64, 542 (1955).
c) P.J.C.Fierens, P.Kruys und P.Verschelden, Bull.Soc. Chim.Belg. 64, 550 (1955).
d) P.J.C.Fierens, J.Jaminet und P.Kruys, Bull.Soc.Chim. Belg. 64, 557 (1955).
e) P.J.C.Fierens und P.Verschelden, Bull.Soc.Chim.Belg. 65, 494 (1956).
f) P.J.C.Fierens, G.Geuskens und G.Klopman, Bull.Soc. Chim.Belg. 68, 177 (1959).
54) H.C.Brown und R.S.Fletcher, J.Am.Chem.Soc. 71, 1845 (1949).
55) R.S.Macomber, Tetrahedron Lett. 1970, 4639.
56) V.J.Shiner Jr. und W.Dowd, J.Am.Chem.Soc. 93, 1029 (1971).
57) A.Kergomard, J.C.Tardivat und J.P.Vuillerme, Bull.Soc. Chim.Fr. 1975, 297.

58) J.Salaun, J.Org.Chem. 41, 1237 (1976).
J.Salaun, J.Org.Chem. 42, 28 (1977).
59) S.Kobayashi, T.Sonoda und H.Taniguchi, Chem.Letters, 1977, 163.
60) Y.Apeloig, P.v.R.Schleyer und J.A.Pople, J.Org.Chem. 42, 3004 (1977).
61) Persönliche Mitteilung von Y.Apeloig.
62) a) V.Jäger in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/2a, S. 389ff, Thieme, Stuttgart, 1977.
b) H.G.Viehe, Chemistry of Acetylenes, Marcel Dekker, New York, N.Y., 1969.
c) L.Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry, Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-New York, 1971.
63) L.Birkofer, A.Ritter und H.Uhlenbrauck, Chem.Ber. 96, 3280 (1963).
64) a) H.Henecka in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/2a, Tl. 1, S. 538ff, Thieme, Stuttgart, 1973.
b) R.I.Katkevich und L.I.Vereshchagin, Russ.Chem.Rev. 38, 900 (1969).
c) R.L.Bol'shedvorskaya und L.I.Vereshchagin, Russ. Chem.Rev. 42, 225 (1973).
65) C.S.Kraihanzel und J.E.Poist, J.Organomet.Chem. 8, 239 (1967).
66) P.J.Stang, M.G.Mangum, D.P.Fox und P.Haak, J.Am.Chem. Soc. 96, 4562 (1974).
67) G.Stork und P.F.Hudrlik, J.Am.Chem.Soc. 90, 4464 (1968).
68) Kurzmitteilungen der 3M Co., Chem.eng.News 49, 33 (1971).
69) a) S.Smith und A.J.Hubin, British Patent 1120304 (1968), C.A. 69, 68151e (1968).
b) eigene Erfahrungen.
70) T.J.Brice und P.W.Trott, U.S. Patent 2732398 (1956), C.A. 50, 13982h (1956).
71) J.Burdon, I.Farazmand, M.Stacey und J.C.Tatlow, J.Chem. Soc. 1957, 2574.
T.Gramstad und R.N.Haszeldine, J.Chem.Soc. 1957, 4069.

72) L.R.Subramanian und M.Hanack, Chem.Ber. 105, 1465 (1972).
73) F.Effenberger und K.E.Mack, Tetrahedron Lett. 1970, 3947.
74) R.D.Howells und J.D.McCown, Chem.Rev. 1977, 69.
75) M.Hanack, J.R.Haßdenteufel, P.J.Stang und L.R.Subramanian, Synthesis, im Druck.
76) W.M.Jones und D.D.Maness, J.Am.Chem.Soc. 91, 4314 (1969).
77) a) P.J.Stang und R.H.Summerville, J.Am.Chem.Soc. 91, 4600 (1969).
b) R.H.Summerville, C.A.Senkler, P.v.R.Schleyer, T.E. Dueber und P.J.Stang, J.Am.Chem.Soc. 96, 1100 (1974).
c) P.J.Stang und T.E.Dueber, Org.Syn. 54, 78 (1974).
78) A.G.Martinez, M.Hanack, R.H.Summerville, P.v.R.Schleyer und P.J.Stang, Angew.Chem. 82, 323 (1970).
79) L.Eckes, L.R.Subramanian und M.Hanack, Tetrahedron Lett. 1973, 1967.
80) T.E.Dueber, P.J.Stang, W.D.Pfeiffer, R.H.Summerville, M.A.Imhoff, P.v.R.Schleyer, K.Hummel, S.Bocher, C.E. Harding und M.Hanack, Angew.Chem. 82, 517 (1970).
81) a) T.C.Clarke und R.G.Bergman, J.Am.Chem.Soc. 94, 3627 (1972).
b) T.C.Clarke und R.G.Bergman, J.Am.Chem.Soc. 96, 7934 (1974).
82) E.Lamparter und M.Hanack, Chem.Ber. 105, 3789 (1972).
83) R.J.Hargrove und P.J.Stang, J.Org.Chem. 39, 581 (1974).
84) a) Handbook of Chemistry und Physics, 59$^{th}$, R.C.Weast, Ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland, OH., 1978-79.
b) S.Patai, The Chemistry of the Amino Group, Interscience Publishers, London-New York-Sydney, 1968.
85) a) H.C.Brown und B.Kanner, J.Am.Chem.Soc. 75, 3865 (1953).
b) H.C.Brown und X.R.Mihm, J.Am.Chem.Soc. 77, 1723 (1955).
c) H.C.Brown und B.Kanner, J.Am.Chem.Soc. 88, 986 (1966).
d) E.Deutsch und N.K.V.Cheung, J.Org.Chem. 38, 1123 (1973).
86) a) A.Gero und J.J.Markham, J.Org.Chem. 16, 1835 (1951).
b) P.Rumpf, G.Girault-Vexleareschi und R.Schaal, Bull. Soc.Chim.Fr. 1955, 554.

c) A.Kolbe und H.Pracejus, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 70, 883 (1966).

87) a) M.J.Chandy, L.R.Subramanian und M.Hanack, Chem. Ber. 108, 2212 (1975).
b) K.A.Fuchs, Dissertation Saarbrücken 1978.

88) H.O.House, L.J.Czuba, M.Gall und H.D.Olmstead, J.Org. Chem. 34, 2324 (1969).

89) P.J.Stang, M.G.Mangum, D.P.Fox und P.Haak, J.Am.Chem. Soc. 96, 4562 (1974).

90) a) R.Märkl, persönliche Mitteilung.
b) B.Sundermann, persönliche Mitteilung.

91) C.L.Liotta und H.P.Harris, J.Am.Chem.Soc. 96, 2250 (1974).

92) L.Pauling, The Nature of Chemical Bond, 3.Ausgabe, Kap.3, Cornell University Press, New York, N.Y., 1960.

93) a) W.C.Fernelius und L.G.v.Uitert, Acta Chem.Scand. 8, 1726 (1965).
b) D.C.Luehrs, R.T.Iwamoto und J.Kleinberg, Inorg. Chem. 4, 1739 (1965).

94) H.D.Zook und W.L.Gumby, J.Am.Chem.Soc. 82, 1386 (1960).

95) W.J.LeNoble, Synthesis 1970, 1.

96) L.M.Jackman und B.C.Lange, Tetrahedron 33, 2737 (1977).

97) I.Kuwajima und E.Nakamura, J.Am.Chem.Soc. 97, 3257 (1975).

98) L.R.Subramanian, H.Bentz und M.Hanack, Synthesis 1973, 293.

99) a) M.J.Chandy und M.Hanack, Tetrahedron Lett. 1975, 4515.
b) W.Eymann und M.Hanack, Tetrahedron Lett. 1976, 3507.

100) a) J.Bentz, Dissertation Saarbrücken 1976.
b) J.Bentz, L.R.Subramanian, M.Hanack, A.G.Martinez, M.G.Marin und R.Perez-Ossorio, Tetrahedron Lett. 1977, 9.

101) H.O.House, Modern Synthetic Reactions, 2nd ed., S.547, W.A.Benjamin Inc., Menlo Park, CA, 1972.

102) a) C.A.Brown, J.Org.Chem. 39, 1324 (1974).
b) C.A.Brown, J.Org.Chem. 39, 3913 (1974).

103) a) Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, 8.Aufl., Zinn, Tl. C 1, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1972.
b) Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Zinn, Tl. C 5, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1977.
104) M.Pereyre, B.Bellegarde, J.Mendelsohn und J.Valade, J.Organomet.Chem. 11, 97 (1968).
105) G.J.Heiszwolf und H.Kloosterziel, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 86, 807 (1967).
H.Kloosterziel, J.A.A.v.Drunen und P.Galama, Chem.Comm. 1966, 885.
vgl.a. R.B.Bates, L.M.Kroposki und D.E.Potter, J.Org. Chem. 37, 560 (1972).
106) A.G.Martinez, I.E.Rios und E.T.Vilar, Synthesis 1979, 382.
107) M.A.Hussein, D.J.Millen und G.W.Mines, J.Chem.Soc. Faraday I 72, 686 (1976).
108) H.J.Schneider, H.Schneider-Bernlöhr und M.Hanack, Liebigs Ann.Chem. 722, 234 (1969).
109) E.A.Guggenheim, Phil.Mag.,2, 538 (1926).
110) a) E.Grunwald und S.Winstein, J.Am.Chem.Soc. 70, 846 (1948).
b) S.Winstein, E.Grunwald und H.W.Jones, J.Am.Chem. Soc. 73, 2700 (1951).
c) A.H.Fainberg und S.Winstein, J.Am.Chem.Soc. 78, 2770 (1956).
d) S.Winstein, A.H.Fainberg und E.Grunwald, J.Am.Chem. Soc. 79, 4146 (1957).
111) G.Swain und C.B.Bott, J.Am.Chem.Soc. 75, 141 (1953).
112) F.L.Schladt, T.W.Bentley und P.v.R.Schleyer, J.Am.Chem. Soc. 98, 7667 (1976).
113) V.Jäger in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/2a, S. 79, Thieme, Stuttgart, 1977.
114) R.Couffignal und M.Gaudemar, Bull.Soc.Chim.Fr. 1969, 898, 3218.

L E B E N S L A U F

Am 2.3.1951 wurde ich, Jürgen R. Haßdenteufel, als Sohn des Rechtspflegers Rolf Haßdenteufel und seiner Ehefrau Ingeborg, geb. Stritzinger, in Neunkirchen - Wellesweiler geboren. Im Herbst 1957 trat ich in die Albert - Schweitzer - Volksschule in Wellesweiler ein und wechselte im Frühjahr 1962 ins Staatliche Realgymnasium Neunkirchen (Saar) über. Hier legte ich im Juni 1970 das Abitur ab. Im Wintersemester 1970/71 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität des Saarlandes in Saarbrücken, das ich im Oktober 1976 mit dem Diplom abschloß. Seit dem Wintersemester 1975/76 bin ich an der Universität Tübingen immatrikuliert. Hier fertigte ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Hanack im Chemischen Institut meine Diplomarbeit an und begann im Anschluß daran, im Oktober 1976, mit den Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation mit dem Titel " Darstellung und Solvolyse von Alken-(1)-in-(3)-yl-(2)triflaten ", die im September 1979 abgeschlossen waren. Seit Februar 1978 bin ich mit Marie-Luise Schneider aus Reimsbach verheiratet.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten
M. Ashworth, E. Bayer, E. Blasius, H. Breuer, H. Dürr, K. Fischer, L. Gräser-Capuano, E. Grigat, M. Hanack, H. D. Hardt, L. Heck, H. Moesta, H. E. Müser, M. Regitz, K. Schank, N. Schmahl, G. Schwitzgebel, F. Seel, J. Strähle.

ifo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/64321